

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**REGENARACIÓN DE LEJÍAS AGOTADAS DE
CLORUROS DE HIERRO Y NÍQUEL MEDIANTE
ELECTRODEPOSICIÓN DE ALEACIONES
HIERRO/NIQUEL**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Carlos Frías Gómez

Bajo la dirección del doctor
Carlos Manuel Negro Álvarez

Madrid, 2008

• **ISBN: 978-84-692-2762-6**

©Carlos Frías Gómez, 2008

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**REGENERACIÓN DE LEJÍAS AGOTADAS
DE CLORUROS DE HIERRO Y NÍQUEL
MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN DE
ALEACIONES HIERRO/NÍQUEL**



Memoria
para optar al Título de Doctor que presenta el Licenciado en
Ciencias Químicas por la Universidad de Sevilla

CARLOS FRÍAS GÓMEZ

Director:
CARLOS MANUEL NEGRO ÁLVAREZ
Catedrático de Universidad

Madrid, 2008

**CARLOS MANUEL NEGRO ÁLVAREZ, CATEDRÁTICO DEL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
DE MADRID**

INFORMA:

Que el trabajo de investigación titulado “Regeneración de lejías agotadas de cloruros de hierro y níquel mediante electrodeposición de aleaciones hierro/níquel” ha sido realizado en el Centro de Investigación de Técnicas Reunidas, S.A. bajo mi dirección y constituye la Memoria que presenta D. Carlos Frías Gómez para aspirar al Título de Doctor.

Para que conste a los efectos oportunos, firmo la presente en la Ciudad Universitaria de Madrid.

Tesis Doctoral

REGENERACIÓN DE LEJÍAS AGOTADAS DE CLORUROS DE HIERRO Y NÍQUEL MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN DE ALEACIONES HIERRO/NÍQUEL



AGRADECIMIENTOS:

Al Profesor Carlos Negro, Director de este trabajo de investigación, por su continuo aliento y apoyo que han hecho posible esta tarea que parecía inalcanzable.

A la Empresa Técnicas Reunidas S.A., y en su nombre, al Director de la División de Desarrollo de Tecnologías Propias, Gustavo Díaz Nogueira, por el soporte y la ayuda facilitada para la realización de este trabajo.

Carlos Frías Gómez

Tesis Doctoral

**REGENERACIÓN DE LEJÍAS AGOTADAS
DE CLORUROS DE HIERRO Y NÍQUEL
MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN DE
ALEACIONES HIERRO/NÍQUEL**



DEDICATORIA:

Para Fernanda, mi esposa, y para mis hijos, Carlos, Eduardo y Roberto.

Carlos Frías Gómez

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1.- PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	
1.1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	7
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	9
1.3.1. BREVE DESCRIPCIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO.....	10
1.3.1.1. CASO Nº 1. CELDA CON SEPARADOR DE MEMBRANA.....	10
1.3.1.2. CASO Nº 2. CELDA CON SEPARADOR DE DIAFRAGMA.....	11
1.3.1.3. CASO Nº 3. OXOHIDRÓLISIS DE HIERRO.....	12
1.3.1.4. CASO Nº 4. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE HIERRO.....	13
1.3.1.5. CASO Nº 5. PRECIPITACIÓN DE CARBONATO DE NÍQUEL.....	14
1.3.2. ANÁLISIS COMPARATIVO Y SELECCIÓN.....	15
CAPÍTULO 2.- FUNDAMENTOS Y ESTADO DE LA TÉCNICA	
2.1. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE HIERRO Y NÍQUEL.....	17
2.2. PROCESOS INDUSTRIALES DE PRODUCCIÓN DE NÍQUEL.....	20
2.2.1. FUENTES DE HIERRO Y NÍQUEL.....	20
2.2.2. PROCESOS ELECTROLÍTICOS DE BENEFICIO DE NÍQUEL.....	22
2.2.2.1. ELECTROLISIS EN MEDIO SULFATO.....	22
2.2.2.2. ELECTROLISIS EN MEDIO CLORURO.....	25
2.3. ELECTRODEPOSICIÓN DE ALEACIONES HIERRO-NÍQUEL.....	28
2.3.1. FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DEL DEPÓSITO CATÓDICO.....	30
2.3.2. MECANISMOS DE ELECTRODEPOSICIÓN.....	33
2.3.2.1. MECANISMO DE FORMACIÓN DE HIDRÓXIDOS.....	34
2.3.2.2. MECANISMO DE DOBLE ADSORCIÓN.....	37
2.3.2.3. ETAPA CONTROLANTE.....	38
2.4. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y MORFOLÓGICAS DEL DEPÓSITO.....	39
2.4.1. EFECTO DE LOS ADITIVOS.....	39
2.4.2. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN DEL DEPÓSITO.....	42
2.4.3. LA FORMACIÓN DE HIDRÓGENO.....	46
2.4.4. PROPIEDADES FÍSICAS DEL DEPÓSITO.....	48
2.4.5. LA APLICACIÓN LIGA.....	50
2.5. PROCESOS DE REGENERACIÓN DE LEJÍAS HIERRO-NÍQUEL.....	51
2.5.1. PROCESOS DE REGENERACIÓN QUÍMICA.....	52
2.5.1.1. PROCESOS COMERCIALES REGENERACIÓN QUÍMICA.....	55
2.5.2. PROCESOS DE REGENERACIÓN ELECTROLÍTICA.....	56
2.5.2.1. LEJÍAS DE CLORUROS DE HIERRO.....	57
2.5.2.2. LEJÍAS DE CLORUROS DE HIERRO Y COBRE.....	58
2.5.2.3. LEJÍAS DE CLORUROS DE HIERRO Y NÍQUEL.....	62
2.5.2.4. MÉTODOS COMBINADOS DE REGENERACIÓN.....	64
2.5.2.5. PROCESOS COMERCIALES ELECTROLÍTICOS.....	65
2.6. CONCLUSIONES.....	70

CAPÍTULO 3.- TRABAJO EXPERIMENTAL DE LABORATORIO

3.1. PROGRAMA DE TRABAJO.....	76
3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	77
3.3. MÉTODO EXPERIMENTAL, CONTROL Y ANÁLISIS.....	82
3.3.1. PREPARACIÓN DE LEJÍAS Y ELECTROLITOS.....	82
3.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL ENSAYO ELECTROLISIS.....	82
3.3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	83
3.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	84
3.4.1. ENSAYOS INICIALES.....	84
3.4.2. ESTUDIO Y SELECCIÓN DE SEPARADORES.....	85
3.4.2.1. MEDIDAS DE RESISTIVIDAD.....	86
3.4.2.2. ENSAYOS COMPARATIVOS ENTRE SEPARADORES.....	87
3.4.3. ESTUDIO Y SELECCIÓN DE ÁNODOS.....	89
3.4.3.1. MATERIALES ANÓDICOS.....	89
3.4.3.2. EFECTO DE LA SUPERFICIE ANÓDICA.....	90
3.4.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO(II).....	91
3.4.4. ESTUDIO Y SELECCIÓN DE CÁTODOS.....	96
3.4.4.1. MATERIALES CATÓDICOS.....	97
3.4.4.2. ENSAYOS COMPARATIVOS ENTRE CÁTODOS.....	97
3.4.5. ESTUDIO DE VARIABLES DE OPERACIÓN.....	99
3.4.5.1. VARIABLES OPERATIVAS PRINCIPALES.....	99
3.4.5.2. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.....	105
3.4.5.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	107
3.4.5.4. EFECTO COMBINADO DE FÉRRICO Y NÍQUEL.....	108
3.4.5.5. COMPOSICIÓN ÓPTIMA DEL CATOLITO.....	110
3.5. ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN.....	112

CAPÍTULO 4.- PRUEBAS EN PLANTA PILOTO

4.1. DISEÑO Y MONTAJE DE LA PLANTA PILOTO.....	116
4.2. FUNCIONAMIENTO Y CONTROL DE LA PLANTA PILOTO.....	120
4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	121
4.3.1. CAMPAÑA DE PUESTA EN MARCHA.....	121
4.3.2. CAMPAÑA DE CONFIRMACIÓN.....	123
4.3.3. RESUMEN DE RESULTADOS.....	127
4.4. CONCLUSIONES DE LA PLANTA PILOTO.....	129

CAPÍTULO 5.- ESTUDIO DE INGENIERÍA CONCEPTUAL

5.1. BASES DEL ESTUDIO.....	130
5.1.1. CAPACIDAD DE LA PLANTA.....	130
5.1.2. ALIMENTACIÓN, PRODUCTOS Y MATERIAS PRIMAS.....	130
5.1.3. CRITERIOS DE DISEÑO.....	131
5.1.3.1. SERVICIOS AUXILIARES.....	131
5.1.3.2. EQUIPOS DE PROCESO.....	131
5.1.3.3. ASPECTOS AMBIENTALES Y DE SEGURIDAD.....	133
5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	133
5.3. DIAGRAMA DE BLOQUES.....	134
5.4. BALANCE DE MATERIA.....	136
5.5. ESTIMACIÓN ECONÓMICA.....	138
5.5.1. COSTE DE OPERACIÓN.....	138
5.5.1.1. MATERIAS PRIMAS Y ENERGÍA.....	138



5.5.1.2. MANO DE OBRA DIRECTA.....	138
5.5.1.3. MANTENIMIENTO.....	138
5.5.1.4. COSTE DE OPERACIÓN DIRECTO.....	139
5.5.1.5. COSTE DE PRODUCCIÓN.....	139
5.5.2. CAPITAL INMOVILIZADO.....	139
5.5.2.1. MAQUINARIA Y APARATOS.....	139
5.5.2.2. INVERSIÓN PARA CAPITAL INMOVILIZADO.....	140
5.5.3. ANÁLISIS DE RENTABILIDAD.....	140
5.5.3.1. INGRESOS POR VENTA.....	140
5.5.3.2. AHORROS RESPECTO A LA OPERACIÓN ACTUAL.....	140
5.5.3.3. BALANCE ECONÓMICO.....	141
 CAPÍTULO 6.- RESUMEN FINAL Y CONCLUSIONES	
6.1. CONCLUSIONES GENERALES.....	143
6.1.1. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO FUNDAMENTAL.....	144
6.1.2. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE LABORATORIO.....	145
6.1.3. CONCLUSIONES DE LA PLANTA PILOTO.....	146
6.1.4. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO INGENIERIA CONCEPTUAL.....	147
6.1.5. CONCLUSIONES FINALES.....	148
 CAPÍTULO 7.- NOMENCLATURA	
7.1. NOMENCLATURA.....	149
7.2. SUBÍNDICES.....	149
7.3. SUPERÍNDICES.....	150
7.4. LETRAS GRIEGAS.....	150
 CAPÍTULO 8.- ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	
8.1. LISTA DE FIGURAS.....	151
8.2. LISTA DE TABLAS.....	151
 CAPÍTULO 9.- BIBLIOGRAFÍA	
9.1. BIBLIOGRAFÍA.....	155
 CAPÍTULO 10.- ANEXO.....	167



RESUMEN

RESUMEN

Los baños de fotograbado químico empleados en la fabricación de componentes especiales, como es el caso de las máscara metálicas para tubos de rayos catódicos de los televisores y monitores, se basan en el poder oxidante de las lejías de cloruro férrico.

Las máscaras metálicas son láminas muy finas situadas detrás de la pantalla de vidrio y que está perforada por miles de orificios que deben ser prácticamente idénticos entre sí para evitar distorsiones o mala calidad de imagen. Los televisores o monitores de alta resolución utilizan máscaras de invar, que es una aleación especial que contiene 36% de níquel y 64% de hierro.

La fabricación de máscaras de invar es un proceso muy sofisticado donde las condiciones del baño químico, fundamentalmente potencial redox y temperatura, deben controlarse con la máxima precisión. La temperatura de trabajo se fija en 70 °C, mientras que la concentración de Fe(III) se mantiene por encima de 180 g/l y el contenido de Fe(II) inferior a 25 g/l.

Para mantener constante el potencial oxidante del baño, las plantas comerciales emplean reactivos químicos, siendo el más utilizado el cloro gas. Al mismo tiempo, se purga continuamente una fracción del baño para evitar que la concentración de níquel supere los 80 g/l y pueda disminuir la capacidad de oxidación.

Los procesos convencionales de regeneración de este tipo de baño presentan serios inconvenientes; por un lado, el empleo de cloro gas requiere unas condiciones de seguridad muy estrictas para su transporte, almacenamiento y manejo; por otro lado, se generan grandes volúmenes de lejías ácidas agotadas con un alto contenido de cloruros de hierro y de níquel que necesitan un tratamiento costoso en plantas especializadas.

El objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral ha sido desarrollar a escala de planta piloto un nuevo proceso electroquímico para regenerar en continuo lejías agotadas de baños de fotograbado químico de fabricación de máscaras de invar. El proceso desarrollado presenta importantes ventajas frente a la regeneración química convencional, como son:

- Regeneración estable y continua del baño agotado, produciendo lejía regenerada de características y composición óptimas para el proceso de fotograbado.
- Planta de vertido cero, evitando la generación de efluentes ácidos cargados de metales o cualquier otro residuo sólido como lodos de neutralización, etc.
- Evitar el uso de cloro gas.
- Recuperar el níquel y el hierro de las lejías agotadas en forma de una aleación bimetálica Fe-Ni de alto valor añadido y fácil de comercializar.

Basándose en el estudio fundamental sobre el estado del arte y los principales conocimientos alcanzados en este campo científico-tecnológico, puede concluirse que no existe referencia de ninguna aplicación o instalación dedicada a la regeneración en continuo de lejías de cloruros de hierro y níquel por vía electroquímica, lo que demuestra el carácter novedoso, el interés científico y el potencial de aplicación de esta innovadora tecnología.

Los resultados experimentales alcanzados en ensayos continuos de electrolisis de 24 horas en una celda piloto de 500 cm² de superficie electrónica han sido muy positivos y confirman plenamente las expectativas, y se ha obtenido un depósito de morfología suave y con un contenido de níquel aproximado a la aleación de invar. La eficacia faradéica ha estado próxima al 100% y el voltaje de celda fue de 3,7 V, lo que significa un consumo unitario de 9,0 kWh/kg de aleación Fe-Ni electrodepositada.

La configuración de la celda electrolítica que conduce a los resultados óptimos de electrolisis y garantiza la producción de un depósito de composición aproximada a invar, asumiendo condiciones de operación estacionarias, es la siguiente:

Cátodo:	Hierro
Ánodo:	Grafito G-1
Separador:	Diafragma D-1
Temperatura:	65 °C
Densidad de corriente:	500 A/m ²
Composición catolito inicial:	150 g/l Fe(II), 35 g/l Fe(III), 20 g/l Ni
Composición lejía agotada:	220 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni

Basándose en los resultados experimentales de la planta piloto, se realizó un estudio de ingeniería conceptual de aplicación de la nueva tecnología de regeneración electrolítica de lejías agotadas de cloruros de hierro y de níquel a una instalación industrial tipo con el objetivo de determinar, en una primera aproximación, la viabilidad técnico-económica de la tecnología desarrollada en función de los parámetros de diseño y de los resultados económicos preliminares.

- Como base del estudio conceptual, se asume que la nueva planta de regeneración electrolítica se instalará anexa a una línea de fotograbado químico para fabricación de máscaras de invar, sustituyendo a un sistema convencional de regeneración de la lejía agotada mediante adición de cloro gas. La nueva planta se ha diseñado para una capacidad nominal de 25 kg/h de aleación Fe/Ni electrodepositada, operando en continuo durante 8.000 horas/año. Esto significa que la producción anual de aleación electrodepositada en forma de placas catódicas será de 200 t/año, que se corresponde con una línea industrial de tamaño medio de producción de máscaras de invar.
- Los resultados económicos preliminares son ciertamente atractivos, con un tiempo de recuperación simple del capital inmovilizado de 1,6 años, aproximadamente.

En conclusión, los resultados obtenidos permiten afirmar que los objetivos planteados en este trabajo de tesis doctoral se han alcanzado con resultados plenamente satisfactorios.

Asimismo, las buenas prestaciones obtenidas por el modelo de celda desarrollado y los bajos costes operativos abren un futuro muy prometedor para la posible aplicación comercial de esta nueva tecnología previo paso por una planta de demostración con electrodos de tamaño industrial.



CAPÍTULO 1

PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los sistemas más generalizados que permite el funcionamiento de monitores y televisores de tipo tubo de rayos catódicos se basa en la existencia de una máscara de metal perforada de espesor entre 100 y 200 μm , y que está situada detrás de la pantalla; esta máscara actúa a modo de filtro o colimador del haz de electrones que se genera en la fuente catódica antes de incidir, finalmente, sobre una superficie recubierta de fósforo. El fósforo convierte la energía cinética de los electrones en destellos o puntos luminosos de color rojo, verde o azul, que en su conjunto forman la imagen que puede verse sobre la pantalla. En la figura 1 se representa un esquema simplificado del funcionamiento de una máscara de metal.

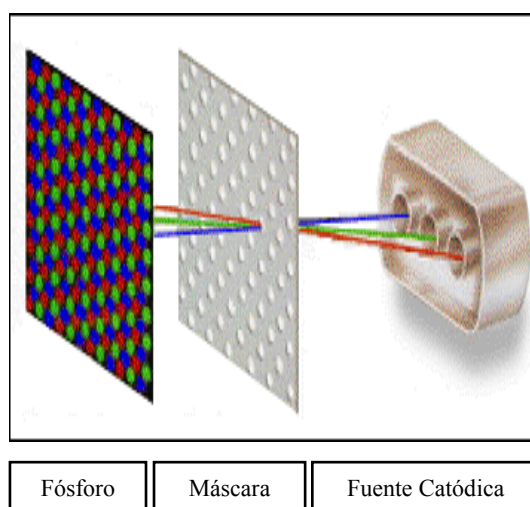


Figura 1. Funcionamiento de la máscara de metal

Los electrones que inciden en la máscara y que no pasan a través de las aberturas son absorbidos por ésta, generándose una gran cantidad de calor que puede producir la expansión térmica del metal. Por tanto, la calidad, estructura y composición de la chapa metálica son determinantes para que la expansión no provoque distorsión o mala calidad de la imagen, especialmente en las pantallas planas. Aunque es un mercado en retroceso, actualmente se producen anualmente más de 200 millones de unidades de máscaras en todo el mundo; por ejemplo, en 2005 se vendieron en España 2,3 millones de televisores de tubos catódicos. La transacción de componentes, máscaras y pantallas para la fabricación de este tipo de televisores mueve miles de millones de euros anuales.

Los televisores o monitores de más baja resolución utilizan máscaras fabricadas de hierro de determinadas propiedades estructurales, mientras que los de alta resolución, y en especial los de pantalla plana, utilizan máscaras de invar, que es una aleación especial que contiene 36% de níquel y 64% de hierro.

La aleación invar presenta un coeficiente térmico de expansión prácticamente nulo en un amplio intervalo de temperaturas que va desde la temperatura ambiente hasta unos 230 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. El coeficiente alfa de expansión térmica para un intervalo de temperatura inicial T_0 y final T , se define como $\alpha = (L - L_0) / [L_0 * (T - T_0)]$; siendo L_0 la longitud de la muestra metálica a temperatura T_0 y L su longitud a temperatura T .

El nombre de invar procede de la palabra francesa “invariable”, en referencia a que sus propiedades de expansión térmica permanecen prácticamente invariables en un amplio margen de temperatura, según demostró su descubridor Charles Edouard Guillaume (1897), que fue galardonado con el Premio Nobel. La aleación invar fue muy útil para la fabricación de los primeros dispositivos eléctricos y térmicos basados en bimetales. Se han publicado innumerables estudios sobre las propiedades térmicas, magnéticas, eléctricas, etc., de este material, constituyendo en sí mismo un campo científico de enorme interés (Wassermann, 1990,1999; Frederick et al., 1990), existiendo actualmente un auge investigador en el área de la fabricación de micro-sistemas y micro-componentes (Hirano et al., 1996; Landolt, 2002).

El comportamiento anormal en la expansión térmica de esta aleación, que se conoce como “efecto invar”, se explica asumiendo que el momento magnético cambia con el incremento de temperatura, compensando esta restricción a la expansión térmica. Este fenómeno ha atraído la atención de muchos investigadores y se han propuesto diferentes modelos, si bien no hay ninguno que pueda explicarlo en toda su amplitud. Una de las teorías más moderna propuesta por Böni et al. (2001) y apoyada en la experiencia previa de Schilfgaard et al. (1999) indica que los momentos magnéticos son debidos a una configuración de “spin” no colineales, produciéndose la transición de un estado de ferromagnetismo (elevada alineación de “spin”) a otro de mayor desorden (con “spin” no colineales) y con disminución de volumen a medida que aumenta la temperatura.

La anomalía invar está sirviendo también para descubrir otras aleaciones que se denominan genéricamente “aleaciones de baja expansión” en el intervalo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$, basadas en hierro, níquel, cobalto, cromo y otros metales que presentan un comportamiento similar al invar y que tienen aplicaciones muy útiles en ingeniería aeronáutica y espacial, así como en la fabricación de equipos criogénicos y lámparas de iluminación, etc., como confirman Mast et al. (2002) y Khmelevskiy et al. (2002) en varias publicaciones.

Las propiedades físicas de la aleación invar que son de interés para este trabajo de investigación se resumen en la tabla 1 (ASTM, 2000) de forma comparativa con respecto a los metales hierro y níquel.

Tabla 1. Propiedades físicas de la aleación invar frente a hierro y níquel

PARÁMETROS	INVAR	HIERRO	NÍQUEL
Punto de fusión, $^{\circ}\text{C}$	1427	1538	1455
Densidad, kg/m^3	8110	7860	8908
Calor específico, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (0-100 $^{\circ}\text{C}$)	$0,42 \cdot 10^3$	$0,44 \cdot 10^3$	$0,44 \cdot 10^3$
Coefficiente expansión térmica, K^{-1} (20-100 $^{\circ}\text{C}$)	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$11,8 \cdot 10^{-6}$	$13,4 \cdot 10^{-6}$
Conductividad térmica, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)	13	80	91
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot \text{m}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)	$80,0 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$

Es importante destacar los aspectos siguientes:

- Tanto el coeficiente de expansión térmica como la conductividad térmica de la aleación invar son unas seis veces inferior a los correspondientes de hierro o níquel.
- Por otro lado, la resistividad eléctrica de la aleación invar es unas ocho o diez veces superior a la de hierro o níquel.

El mercado de producción de máscaras de invar para la fabricación de monitores y televisores es muy dinámico, está globalizado y sometido a continuas mejoras tecnológicas y a intereses económicos de los grandes fabricantes localizados principalmente en Estados Unidos, Japón, Corea y otros países asiáticos. En Europa, el mayor productor es la empresa holandesa FSME (2004), que produce anualmente medio millón de unidades. Se estima que las ventas mundiales de máscaras para la fabricación de tubos catódicos en 2001 ascendieron a un total de 2.500 millones de dólares (Allen, 2002).

Actualmente se disputan el mercado de televisores y monitores tres tipos de tecnologías, por un lado la convencional basada en tubos catódicos (CRT), y por otro lado las pantallas de cristal líquido (LCD) y de plasma líquido.

En el análisis estratégico sobre la industria de monitores publicado por Reed Electronics Research (2001) hicieron una previsión de ventas de unos 100 millones de unidades anuales hasta 2005, siendo el 65% monitores tipo CRT y el 35% monitores LCD. Esta previsión fue confirmada con datos reales facilitados por la prestigiosa firma Stanford Resources Inc. (Alexander, 2004), que estima un aumento anual en el consumo de monitores superior al 3% en el período 2005-2010, ganando cuota de mercado progresivamente los monitores LCD o plasma frente a los CRT.

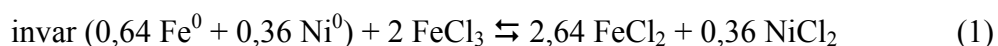
Respecto a la industria de fabricación de televisores, los datos aportados por la firma DisplaySearch (Matsuno, 2004) muestran una producción de 164 millones de unidades en el año 2003, de los cuales el 97% son de tecnología CRT, el 2,5% de tecnología LCD, y el 0,5% de tecnología de plasma. Las previsiones de mercado de esta empresa para el año 2007 indican una producción de 213 millones de unidades de televisores en color, correspondiendo el 82% a modelos CRT y el resto a LCD y plasma. En el mercado español se vendieron 2,3 millones de televisores de tubos catódicos en el año 2005 frente a 1,03 millones de televisores tipo LCD y plasma (El País Semanal, Mayo 2006).

En resumen, las estadísticas disponibles sobre la producción mundial de máscaras para tubos catódicos de televisores y monitores prevén entre 200 y 250 millones de unidades anuales durante los próximos cinco años, y aunque este es un mercado en retroceso, la sustitución de monitores y televisores tipo CRT será mucho más lenta en los países en vías de desarrollo debido al coste de las nuevas tecnologías y a la amortización de los equipos existentes, lo que hace suponer que las pantallas de tubos catódicos tendrán vigencia y utilidad aún por muchos años.

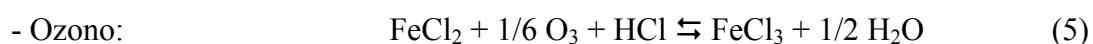
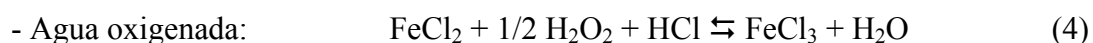
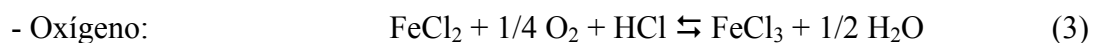
La distancia entre los orificios o rendijas de la máscara de invar controla la definición de la imagen en el tubo catódico del televisor, mientras que el contraste del color depende de la perfección mecánica de las dimensiones, forma y profundidad de cada abertura. Esto permite entender lo sofisticado que es el sistema de fabricación de máscaras, que consiste en un fotograbado químico donde las condiciones operativas de

temperatura y potencial redox se controlan y ajustan de forma continua con una precisión máxima al objeto de reproducir miles de aberturas prácticamente idénticas entre sí.

El grabado químico es un proceso que permite producir configuraciones de diseño específicas o apariencias en las superficies metálicas mediante el ataque controlado con reactivos químicos o grabadores. El sistema químico de fotograbado de máscaras (rejillas) de invar se basa en el poder oxidante de las lejías concentradas de cloruro férrico, trabajando a una temperatura de 70 °C, que disuelven selectivamente ciertas áreas de la chapa metálica conforme a la reacción siguiente:



El potencial oxidante de la lejía se mantiene constante mediante regeneración o adición de ciertos agentes químicos como indican Tanaka et al. (1983) y Jung J.H. (2002) en sus trabajos sobre diseño de líneas de grabado químico para fabricación de máscaras de aleaciones Fe-Ni. Los agentes oxidantes más utilizados son:



La regeneración o adición del reactivo oxidante debe hacerse en continuo para mantener el sistema en condiciones estacionarias y con el máximo potencial de oxidación, ya que las máscaras van pasando a través del baño químico a una velocidad que oscila entre 0,1 y 0,3 m/s, dependiendo del sistema de regeneración utilizado, y debe asegurarse un ataque uniforme según describe Jung J.H. (1999) en su trabajo orientado a lograr la distribución homogénea del agente oxidante sobre toda la superficie de la máscara metálica empleando para ello un sistema especial de boquillas múltiples.

Del mismo modo, la purga del baño también es continua, y hay que tratar de reducirla para cumplir un doble objetivo: primero, perder la mínima cantidad de reactivos; y segundo, minimizar el volumen de lejía agotada por el elevado coste de evacuación o tratamiento, por lo que el circuito se purga cuando se alcanza una concentración de níquel en el baño que oscila entre 80 y 100 g/l.

De forma general, puede decirse que un proceso de fotograbado químico debe tener las siguientes propiedades o características para funcionar eficazmente:

- Alta velocidad de ataque.
- Buena selectividad.
- Fácil control de la operación.
- Procedimiento sencillo de arranque y parada.
- Sistema químico sencillo, eficiente y de bajo riesgo.
- Trabajo en condiciones estacionarias fáciles de reproducir.

Como objetivos principales en el proceso de fotograbado de máscaras se persiguen:

1. Reducir el consumo de reactivos.
2. Ahorro de energía y otros costes operativos.
3. Minimizar la generación de lejías agotadas.

Aparte de la aplicación específica para fabricar máscaras de tubos catódicos, el fotograbado o grabado químico es una técnica que tiene múltiples usos en diversos sectores industriales, como el electrónico, aeronáutico, aeroespacial, automóvil, electromedicina, telecomunicaciones, micro-mecánica, joyería, relojería, etc., que incluyen, entre otras, las siguientes operaciones típicas:

- Fabricación de circuitos impresos.
- Fresado químico.
- Grabado químico.
- Corte químico.
- Huecograbado.

Una de las aplicaciones más novedosa y relevante de la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni (principalmente invar) se conoce como LIGA, que es un acrónimo para las palabras “litografía, electroplatinado y moldeo”, en alemán. La técnica LIGA se usa para fabricar microsistemas en un tamaño que oscila entre 100 μm y unos milímetros, y básicamente consiste en la obtención de micromoldes por electroconformado que luego servirán como modelo para su replicación cuantas veces sea necesario en materiales plásticos, metálicos, cerámicos, etc. Las aleaciones tipo invar son especialmente útiles para construir microcomponentes y equipos miniaturizados gracias a las propiedades anticorrosivas y a la prácticamente nula dilatación térmica y elástica que presentan (Hruby, 2001). Algunos microsistemas que tienen ya uso industrial son: turbinas, motores, resortes, mecanismos actuadores, conectores, chips, etc.

En resumen, si bien este trabajo está orientado al tratamiento de lejías agotadas producidas en un proceso de fabricación de máscaras de invar, sus resultados pueden hacerse extensivos a otras industrias que generen lejías o efluentes ácidos de características similares.

Además, basándose en el nuevo proceso electrolítico que se propone desarrollar se abren las puertas a otras posibles aplicaciones industriales para beneficiar minerales o concentrados de níquel, así como masas de níquel, que normalmente contienen hierro como componente secundario mayoritario. El objetivo sería producir aleaciones de hierro-níquel para emplearse, por ejemplo, en la fabricación de acero inoxidable, evitándose de esta forma la generación de miles de toneladas de residuos de hierro, que es típico en esta industria minero-metalúrgica y que representa un serio problema medioambiental.

1.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Este trabajo de tesis doctoral trata de desarrollar a escala de planta piloto un nuevo proceso electroquímico para la regeneración en continuo de licores agotados de fotograbado empleados en la producción de máscaras de invar para fabricar tubos catódicos.

En los procesos convencionales de fotograbado químico se generan grandes volúmenes de lejías ácidas con elevado contenido de hierro y níquel, y se emplean cantidades muy importantes de reactivos oxidante, como por ejemplo cloro gas, para mantener la capacidad operativa óptima (potencial oxidante) de los baños de forma estable y continua.

La nueva tecnología electroquímica que se va a desarrollar ha sido concebida para sustituir al proceso de regeneración química convencional de los baños, persiguiéndose los siguientes objetivos generales:

- Regeneración en continuo del baño agotado, produciendo unas lejías regeneradas de características y composición óptimas para el proceso de fotograbado.
- Evitar la generación de efluentes ácidos cargados de metales o cualquier otro residuo sólido como lodos de neutralización, etc.
- Evitar el uso de reactivos químicos oxidantes para la regeneración de la lejía decapante debido a su elevado precio y a las dificultades de manejo y transporte que presentan, caso del cloro.
- Recuperar electrolíticamente el níquel y el hierro en forma de una aleación bimetálica, de alto valor comercial, y que sea fácilmente reciclable.
- Diseñar y desarrollar un nuevo proceso electroquímico que pueda integrarse con facilidad en las plantas existentes de producción de máscaras.

Otros objetivos específicos del trabajo de investigación y de las tareas propias de desarrollo, construcción, y pruebas de prototipos son los siguientes:

- Diseñar y desarrollar a escala de laboratorio un nuevo modelo de celda electrolítica para estudiar las reacciones electroquímicas y seleccionar los componentes, cumpliendo al mismo tiempo los requerimientos de proceso antes mencionados.
- Diseño y construcción de un prototipo de celda piloto sencillo y fácil de operar incluyendo todos sus componentes, tales como separador, ánodos y cátodos, así como los materiales constructivos adecuados.
- Prueba y selección de las condiciones óptimas de operación, una vez identificadas y evaluadas las principales variables del proceso, sus efectos y forma de control.

Para cumplir con estos objetivos, se realizará en primer lugar un estudio experimental detallado de laboratorio para definir las bases y los fundamentos del nuevo proceso electrolítico, llegando finalmente al diseño básico de la celda con todos sus componentes y a determinar las variables de proceso principales y sus efectos.

A continuación, se montará una instalación de planta piloto con todos los equipos necesarios y se hará un control continuo y exhaustivo de la operación (pruebas de electrolisis de 24 horas), incluyendo la toma de datos y el análisis químico de muestras de los electrolitos a la entrada y salida de cada compartimento de la celda electrolítica, así como de los gases anódicos.

Finalmente, se determinarán las condiciones operativas más favorables que conducen a un consumo mínimo de energía.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Conceptualmente, el nuevo proceso de regeneración que se propone desarrollar tiene como alimentación una corriente de lejía agotada, conteniendo en disolución cloruro ferroso, cloruro férrico y cloruro de níquel, y como salida debe devolver de manera continua una corriente de lejía regenerada, donde parte del hierro(II) ha sido oxidado a hierro(III). Al mismo tiempo, se debe retirar del circuito una cantidad de hierro y de níquel (en proporción similar a invar) que será igual a la masa disuelta de estos metales en la operación de fotograbado químico.

De esa forma, la planta de fotograbado químico será estable y podrá operar en estado estacionario de manera permanente, según se muestra en la figura 2.

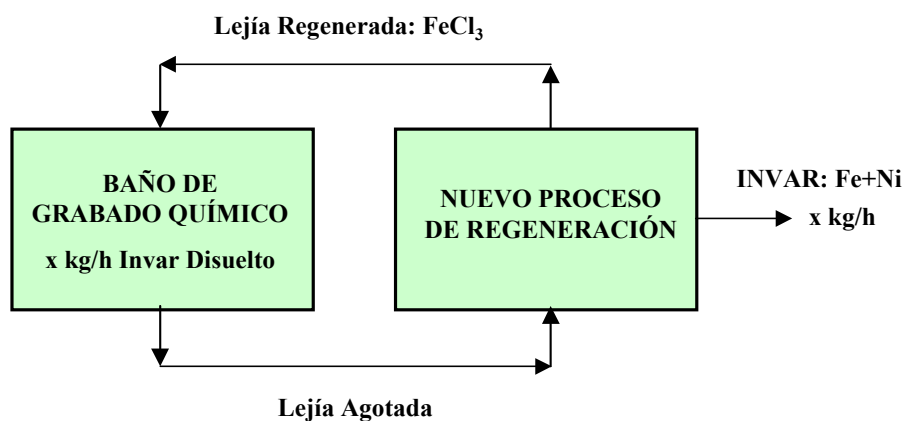


Figura 2. Sistema integrado de producción de máscaras

La integración de los dos bloques del sistema ha de ser coherente y complementaria, operando el nuevo proceso de regeneración electrolítica al servicio del proceso de grabado químico, ya que no debe olvidarse que el objetivo primordial es la producción en continuo de máscaras de invar de calidad adecuada. En otras palabras, para trabajar en condiciones óptimas, el proceso de fotograbado fija de antemano la composición y características físico-químicas tanto de la corriente de salida (lejía agotada) como de entrada (lejía regenerada), recogiendo dichos valores en la tabla 2 (FSME, 2004).

Tabla 2. Composición de las lejías agotada y regenerada

CORRIENTE	Fe(II), g/l	Fe(III), g/l	Ni, g/l
Lejía Agotada	< 10%	180-200	< 40
Lejía Regenerada	< 8%	185-205	< 40

Asimismo, hay que destacar que en esta aplicación no se permite la adición de ningún tipo de aditivo químico que pudiera alterar las propiedades físico-químicas del proceso de fotograbado, lo que representa un condicionante que limita enormemente las posibilidades del proceso electrolítico donde ciertos aditivos orgánicos se utilizan normalmente para mejorar la eficacia corriente, dar suavidad al depósito, etc.

Se han diseñado y analizado de forma comparativa varias alternativas de proceso hasta elegir finalmente aquella que presenta mejores perspectivas. Las distintas opciones consideradas que cumplen con las condiciones operativas y de contorno exigidas para esta aplicación específica son las siguientes:

- CASO 1. Celda electrolítica con separador de membrana aniónica y electrodeposición de aleaciones de hierro y níquel.
- CASO 2. Celda electrolítica con separador de diafragma y electrodeposición de aleaciones de hierro y níquel.
- CASO 3. Electrodeposición de níquel y separación de hierro mediante oxohidrólisis.
- CASO 4. Separación de hierro por extracción líquido-líquido, seguido de electrodeposición de níquel.
- CASO 5. Separación de hierro por extracción líquido-líquido, seguido de recuperación de níquel mediante precipitación de carbonato de níquel.

La filosofía y los fundamentos de cada uno de las alternativas de proceso se describen brevemente a continuación, haciéndose finalmente un análisis crítico que nos permitirá elegir la opción más favorable.

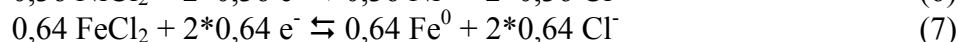
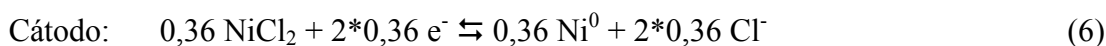
1.3.1. Breve descripción de alternativas de proceso

1.3.1.1. CASO N° 1. Celda electrolítica con separador de membrana

Este proceso electrolítico se basa en la electrodeposición simultánea de hierro y níquel en una aleación bimetálica. Se propone utilizar un modelo de celda con separador de membrana aniónica “M”, cerrándose el circuito eléctrico con el paso de los iones Cl^- a través de la membrana. En la figura 3 se muestra el diagrama conceptual de este caso.

La lejía agotada se alimenta al compartimento catódico en una pequeña proporción, con objeto de extraer del sistema, mediante electrodeposición, una cantidad “x” determinada de invar (64% Fe y 36% Ni), igual a la masa disuelta en el proceso de grabado. La mayor proporción de lejía agotada se alimenta al compartimento anódico, donde parte del cloruro ferroso se oxida a cloruro férrico, regenerándose de esta forma la lejía que se recicla al baño de fotograbado químico.

Las reacciones principales que tienen lugar en la celda electrolítica son:



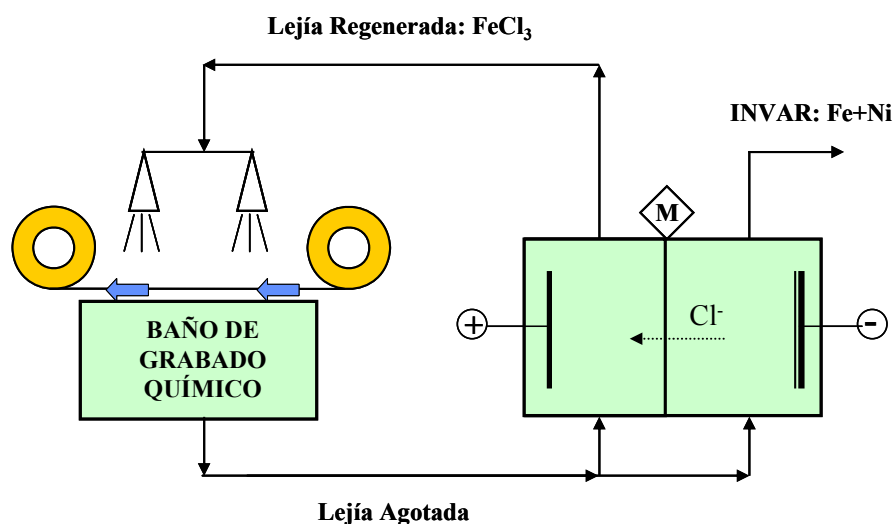
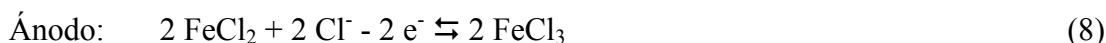


Figura 3. Esquema conceptual del Caso N° 1

Teóricamente, y asumiendo una eficacia de corriente del 100%, el balance químico y másico se ajusta perfectamente, sin necesidad de agregar ningún reactivo oxidante. La planta integrada funcionaría de manera estable y en continuo y sin generar ningún tipo de efluente o de residuo.

Este es un esquema conceptual sencillo, pero es previsible que en la aplicación real pueda haber ciertas dificultades para disponer de una membrana aniónica que funcione idealmente, que resista un medio salino tan concentrado y una temperatura de trabajo en torno a 60 °C, además de otros fenómenos asociados, como el paso de agua a través de la membrana que pueden influir en el balance de líquidos, etc.

1.3.1.2. CASO N° 2. Celda electrolítica con separador de diafragma

Conceptualmente, este proceso electrolítico (ver figura 4) es similar al anterior, y se fundamenta en los mismos principios, asumiendo que se deposita sobre el cátodo una aleación de hierro y níquel de composición similar a la de invar.

La diferencia es que en este caso N° 2 se propone utilizar un separador tipo diafragma “D”, cerrándose el circuito eléctrico a través de los iones Cl^- y del propio electrolito (catolito) que fluye del compartimento catódico al anódico a través del diafragma mediante un pequeño vacío que se realiza en la parte superior del ánodo. Es decir, los ánodos estarían situados en marcos de plástico herméticos.

La lejía agotada se alimenta en una pequeña proporción al compartimento catódico donde se deposita una cantidad “x” de aleación invar, mientras que la mayor parte de la lejía agotada se introduce en el ánodo donde el cloruro ferroso se oxida a férrico, y una vez regenerada la lejía se devuelve al baño de grabado químico.

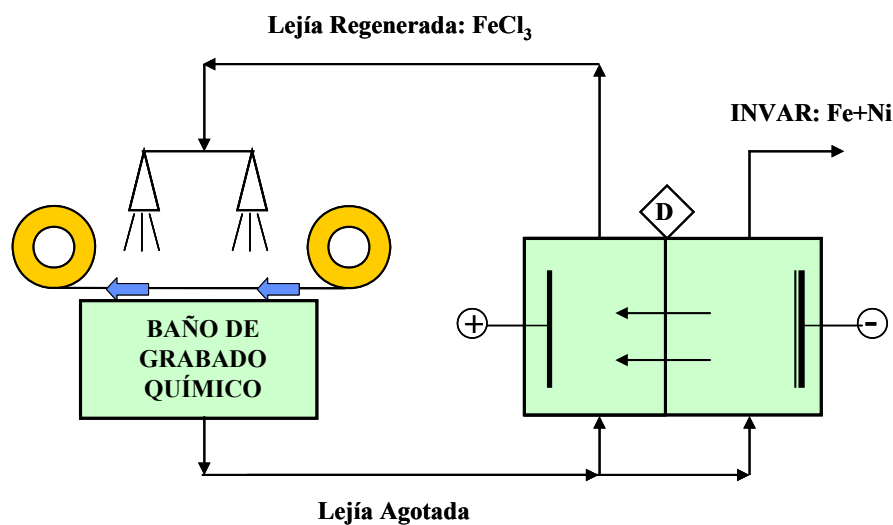
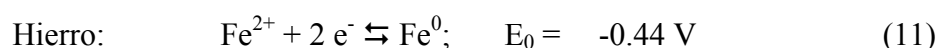
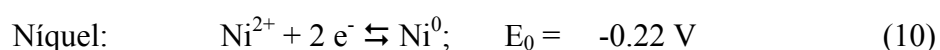


Figura 4. Esquema conceptual del Caso N° 2

El funcionamiento del diafragma requiere un diseño y control adecuado del flujo de electrolito que lo atraviesa, graduando para ello el vacío en el compartimiento anódico. En comparación con la membrana, el diafragma presenta la ventaja de ser más resistente tanto desde el punto de vista mecánico como de resistencia química, y además tiene un coste muy reducido por lo que es una opción de proceso más favorable.

1.3.1.3. CASO N° 3. Electrodeposición de níquel y separación de hierro

En este caso se asume la posibilidad de realizar la electrodeposición selectiva de níquel frente al hierro, teniendo en cuenta la diferencia que existe en los potenciales de reducción estándar de ambos metales:



En la figura 5 se representa el esquema simplificado de esta opción, donde la lejía se alimenta en su gran mayoría al compartimiento anódico donde se oxida el cloruro ferroso a férrico, y éste se recicla al baño.

Un cierto caudal de electrolito se envía al cátodo, donde se depositaría una cantidad de níquel equivalente a la disuelta en la etapa de grabado. El catolito agotado, conteniendo todo el hierro en forma de cloruro ferroso, se envía a una etapa de oxohidrólisis de hierro.

El hierro se recupera como goetita en un autoclave con oxígeno, aplicando una técnica de oxohidrólisis como la empleada por Dalton et al. (1991) en el desarrollo del proceso Cuprex para el beneficio hidrometalúrgico de concentrados de calcopirita,

regenerándose al mismo tiempo la lejía de cloruro férrico, que se devuelve a la planta de fotograbado.

La reacción de oxohidrólisis es la siguiente:

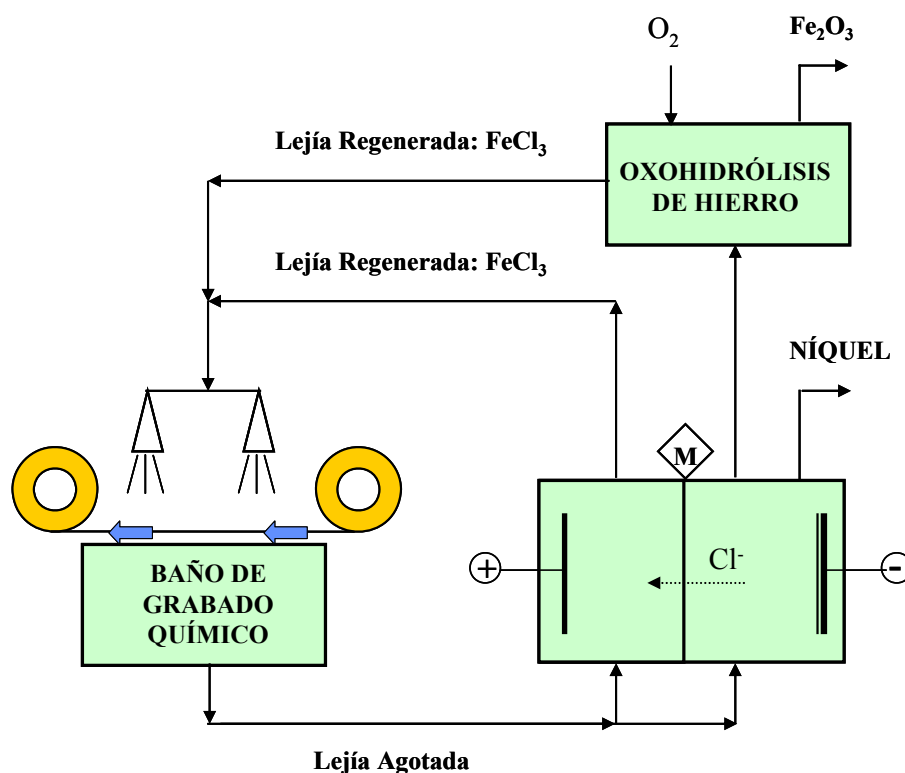


Figura 5. Esquema conceptual del Caso N° 3

1.3.1.4. CASO N° 4. Separación de hierro y electrodeposición de níquel

En la opción n° 4 (ver figura 6) el hierro se recupera primero mediante extracción líquido-líquido, tal y como se hace industrialmente desde 1978 en la planta Societe le Nickel de Francia (Gandon et al., 1968), empleando TBP (tri-butil fosfato) que extrae el FeCl_3 por un mecanismo de solvatación, y se reextrae posteriormente con agua; de esta forma se obtiene un electrolito que contiene esencialmente cloruro de níquel y una mínima proporción de hierro que se eliminaría, por ejemplo, mediante una etapa de purificación por resinas.

También se podría utilizar para la extracción el Alamine 336, que actúa eficazmente en la separación de cloruro ferroso y férrico de disoluciones de cloruro de níquel (Lee M.S. et al., 2005) llegando al 100% de recuperación en 7 etapas de extracción y al 100% de reextracción en 10 etapas, empleando agua ligeramente acidulada con HCl (0,01 M).

La disolución de cloruro de níquel purificada se somete a electrolisis siguiendo un procedimiento electroquímico parecido a otros procesos que se aplican actualmente en

tres plantas industriales de producción de níquel: Falconbridge en Noruega (Stensholt et al., 1986, 1988), SLN en Francia (Gandon et al., 1972), y Sumitomo en Japón (Ishikawa et al., 1992).

En este esquema se necesitaría aportar el cloro gas equivalente al hierro disuelto en el baño de decapado, que sale del sistema como cloruro férrico, ya que la electrolisis sólo regeneraría la parte de decapante correspondiente al níquel electrodepositado.

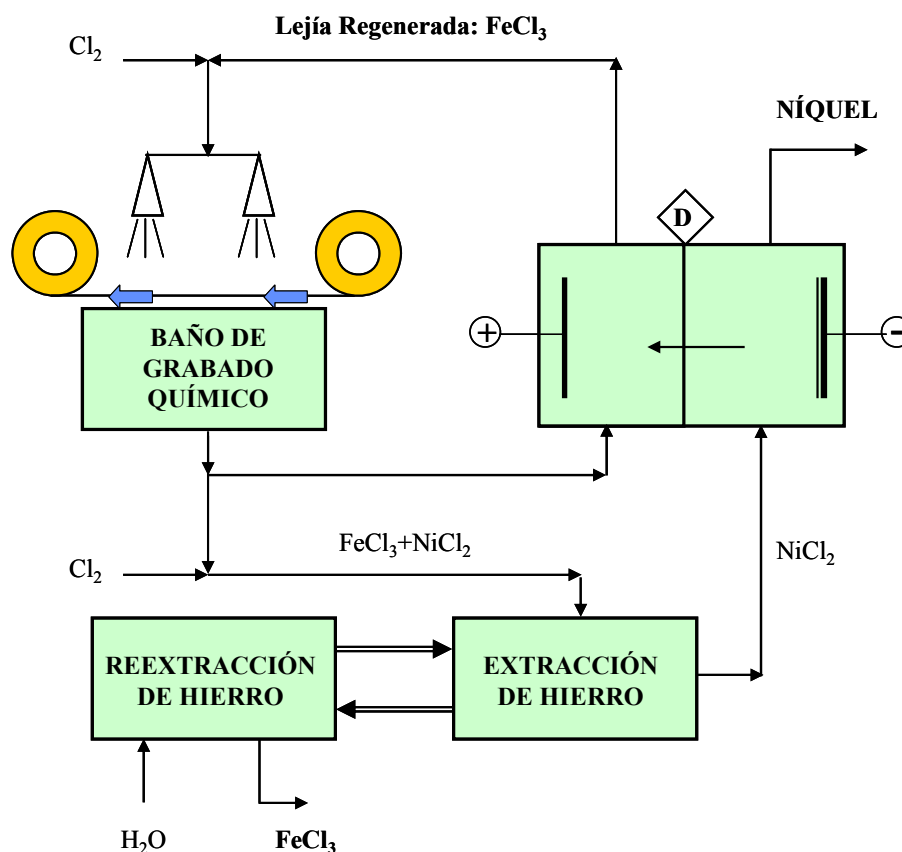


Figura 6. Esquema conceptual del Caso N° 4

1.3.1.5. CASO N° 5. Separación de hierro y precipitación de níquel

El caso N° 5 es conceptualmente bastante parecido al N° 4, de forma que el hierro se extrae mediante extracción líquido-líquido con TBP como cloruro férrico, pero con la diferencia de que el níquel se recupera mediante precipitación como carbonato de níquel, adicionando para ello carbonato sódico. Así pues, se generará un efluente conteniendo cloruro de sodio.



Igual que en el caso anterior, habría que aportar cloro gas en este esquema de proceso, pero en una mayor proporción, ya que no existe ninguna etapa de regeneración electrolítica del agente de decapado.

En la figura 7 se representa un esquema conceptual para esta alternativa.

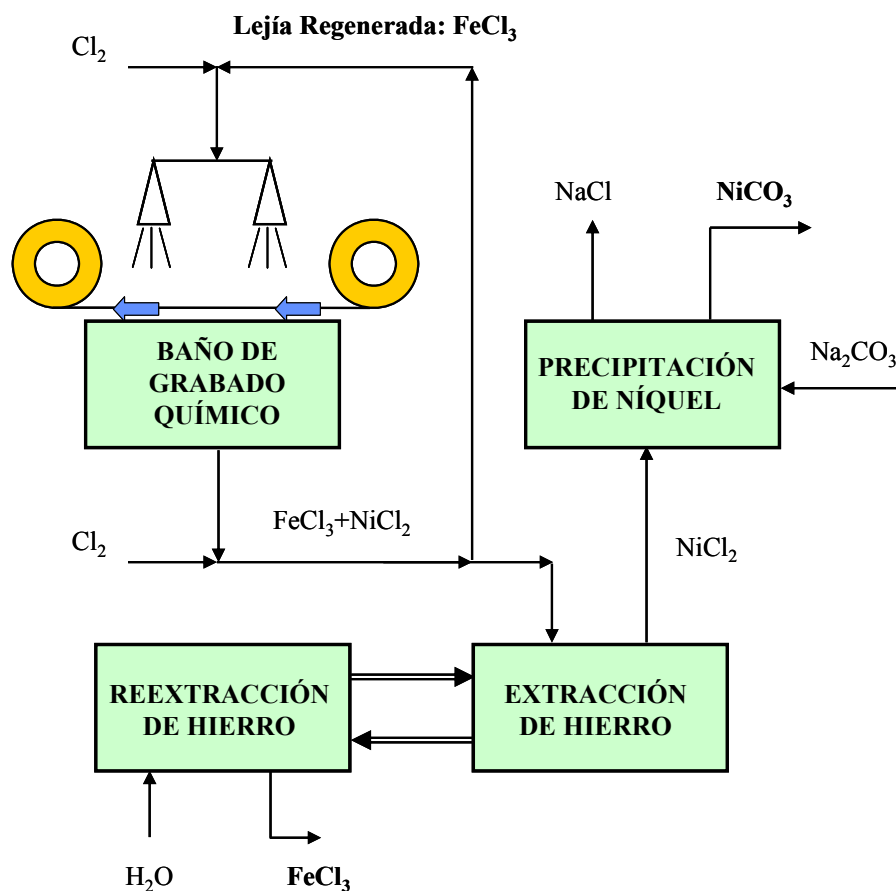


Figura 7. Esquema conceptual del Caso N° 5

1.3.2. Análisis comparativo y selección

A continuación se realiza el análisis comparativo de las alternativas de proceso descritas anteriormente para decidir cuál es la opción más favorable para ser desarrollada en este trabajo de tesis doctoral.

- Los casos N° 4 y N° 5 cumplen sólo parcialmente los objetivos inicialmente planteados; es decir, se evitaría la producción de lejías agotadas (aunque en el caso n° 5 habrá un efluente de cloruro sódico) del baño de grabado, y tanto el hierro como el níquel se obtendrían en forma de productos o subproductos comerciales. Sin embargo, no se obvia la necesidad del consumo de reactivo oxidante (por ejemplo, cloro), por lo que ninguna de estas opciones será la solución preferida. Además, la novedad científica que representan estas alternativas es mínima, ya que se trataría más bien de una adaptación de tecnologías o procesos existentes que de la creación de un nuevo cuerpo de conocimientos.
- La opción N° 3 tiene dos limitaciones importantes. Por un lado, la previsible dificultad de obtener una electrodeposición selectiva de níquel en presencia de los cloruros de ambos metales, hierro y níquel, ya que la diferencia de los potenciales de

electrorreducción es relativamente baja. Por otro lado, la regeneración del reactivo decapante, cloruro férrico, requiere la instalación de autoclaves para promover la oxohidrólisis de hierro, lo que consume oxígeno y se requiere instalar equipos sofisticados que necesitan un cuidado especial. En definitiva, tampoco esta alternativa parece adecuada.

- Las opciones de proceso N° 1 y N° 2 son conceptualmente parecidas y representan una aproximación novedosa al campo de la regeneración electrolítica de lejías industriales agotadas. Son las alternativas más favorables, y aunque tienen el riesgo y la incertidumbre de todo nuevo desarrollo tecnológico, en caso de éxito se dispondrá de una nueva tecnología con grandes posibilidades de uso industrial a corto o medio plazo. El reto que se plantea es desarrollar un nuevo proceso electroquímico y una nueva celda electrolítica que sea capaz, en una única etapa de proceso, conseguir todos los objetivos inicialmente propuestos; el éxito de este desarrollo dependerá de:
 - Aspectos fundamentales. Comportamiento de la electrodeposición de aleaciones hierro-níquel en cuanto a eficacia de corriente, morfología del depósito, estabilidad del proceso, etc.
 - Separadores. Las pruebas y selección de los distintos separadores, tanto diafragmas como membranas, así como su comportamiento y estabilidad serán claves de cara a las prestaciones del nuevo proceso de electrodeposición.
 - Materiales. Cuando se trabaja en un medio tan corrosivo y a temperaturas en torno a 60-70 °C, las pruebas y selección de materiales idóneos para los electrodos y los otros componentes de la célula electroquímica es de vital importancia.
 - Diseño de proceso. La nueva celda electroquímica ha de adaptarse para servir a las condiciones fijadas por el procedimiento de fotograbado químico de fabricación de máscaras invar, por lo que será necesario optimizar el diseño del nuevo proceso en su conjunto, integrando de forma coherente y eficaz el baño químico y la etapa de regeneración.

En consecuencia, se propone abordar el desarrollo de este trabajo de tesis de la siguiente manera:

1. Realizar el diseño, montaje y pruebas de laboratorio para ambos modelos de celda, con separador de membrana y de diafragma. Estudiar el comportamiento y prestaciones de cada tipo de celda con todos sus componentes.
2. Seleccionar el modelo de celda que presente menor coste de operación trabajando en condiciones operativas óptimas y construir y probar un protipo de celda piloto para confirmar sus prestaciones.
3. Los criterios de selección del prototipo de celda más favorable y sus prestaciones se basarán en aspectos de proceso, técnicos y económicos.



CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS Y ESTADO DE LA TÉCNICA

En este capítulo se recoge el estudio de los fundamentos y del estado de la Ciencia y la Técnica que sirven de soporte y de referencia al presente trabajo de tesis doctoral. Se incluye información sobre propiedades físicas y químicas del hierro, níquel y sus aleaciones, así como los aspectos fundamentales y la descripción de los procesos de beneficio, recuperación y reciclado de estos metales por vía hidrometalúrgica y electroquímica, poniendo especial énfasis en la regeneración electrolítica de lejías agotadas de cloruros de hierro y níquel.

Este estudio se centrará preferentemente en los procesos de recuperación y beneficio de níquel, por ser el metal de mayor valor comercial en estas lejías agotadas, y por tanto, los ingresos que se obtengan por las ventas del níquel recuperado van a condicionar directamente la rentabilidad de cualquier proceso de tratamiento que se pueda proponer. No obstante, el principal uso del níquel es la fabricación de aceros inoxidables junto con hierro y otros metales, por lo que de una manera u otra el estudio abarcará a ambos metales y a sus aleaciones.

La descripción del estado de la técnica se ocupará de procesos para materiales primarios y secundarios de níquel, ya que ambas plantas tienen la capacidad de tratar las lejías industriales que son objeto de estudio en esta investigación, así como de los productos intermedios que pudieran obtenerse durante su tratamiento.

Se dedicará atención primordial a las tecnologías basadas en medio cloruro y a los procesos electrolíticos, cubriendo en este capítulo los siguientes puntos:

- Propiedades físico-químicas de las aleaciones Fe-Ni.
- Procesos industriales de beneficio de níquel mediante electrolisis.
- Fundamentos de la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni.
- Características físicas y morfológicas de los depósitos de hierro y níquel.
- Procesos de regeneración de lejías de hierro y de níquel, haciendo un análisis comparativo de los distintos métodos empleados.

2.1. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE HIERRO Y NÍQUEL

Este apartado incluye el estudio de las propiedades físico-químicas y los aspectos termodinámicos de las aleaciones Fe-Ni, destacando aquellos puntos que tienen influencia directa sobre el sistema electroquímico de electrodeposición de aleaciones de hierro y níquel.

Una aleación es un material que tiene propiedades metálicas, y que está constituida por dos o más elementos químicos, de los cuales por lo menos uno es metal. Las aleaciones pueden ser homogéneas cuando se componen de una sola fase, o heterogéneas cuando existe una combinación de varias fases. El concepto de fase no se determina sobre una escala atómica, sino que es visual y macroscópico y se define como cualquier materia físicamente distinta cuando se observa al microscopio. En las aleaciones comunes, las fases suelen estar delimitadas por granos o microcristales.

En elementos que presentan alotropía, es decir, que pueden existir en más de un tipo de red espacial por transformaciones reversibles dependiendo de la temperatura, cada cambio en su estructura cristalina lleva asociado un cambio de fase. En el caso del hierro se dan los siguientes cambios de fase:

$\text{Fe (líquido)} \leftrightarrow \text{Fe } (\delta), 1538\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{bcc} \leftrightarrow \text{Fe } (\gamma), 1401\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{fcc} \leftrightarrow \text{Fe } (\alpha), 908\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{bcc}$

En su estado de metales puros, el hierro gamma (austenita) y el níquel cristalizan con una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), mientras que el hierro alfa (ferrita) y el hierro delta lo hacen con estructura centrada en el cuerpo (bcc).

Si los átomos se representan como esferas, la celda unitaria con estructura bcc contiene dos átomos, mientras que la celda unitaria del sistema fcc contiene cuatro átomos, como puede apreciarse en la figura 8 (Metals Handbook, 1990).

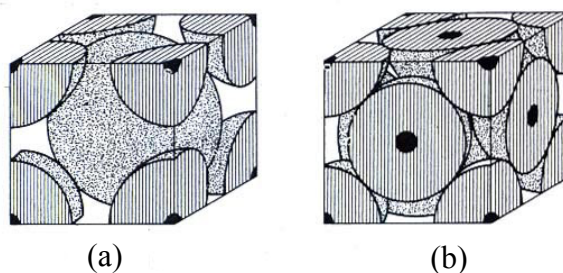


Figura 8. (a) Empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo, bcc;
(b) Empaquetamiento cúbico centrado en las caras, fcc

Esto indica que la estructura fcc está más densamente empaquetada que la bcc. Si tenemos en cuenta que el factor de empaquetamiento se define como la relación del volumen ocupado por los átomos respecto al volumen de la celda unitaria cristalina, resulta un factor de empaquetamiento de 0,79 para el sistema fcc y de 0,68 para el bcc (Avner, 1979).

Algunos datos relevantes de propiedades físicas del hierro y el níquel se presentan en la tabla 3 (Metals Handbook, 1961).

Tabla 3. Propiedades físicas relevantes del hierro y del níquel

PARÁMETROS	HIERRO	NÍQUEL
Punto de fusión, $^{\circ}\text{C}$	1538	1455
Punto de ebullición, $^{\circ}\text{C}$	2999	2732
Densidad, kg/m^3	7860	8908
Estructura del cristal a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	bcc	fcc
Parámetro reticular, $\text{m} \cdot 10^{-9}$	0,287	0,352
Diámetro atómico, $\text{m} \cdot 10^{-9}$	0,248	0,249

Se pueden formar diferentes aleaciones entre dos metales, sustitucionales, donde los átomos son intercambiables en la estructura reticular, e intersticiales, para átomos de tamaño muy pequeño que se posicionan en los intersticios de la red cristalina. Para que dos metales formen una aleación sustitucional existen ciertos condicionantes, siendo uno de los factores más críticos el tamaño relativo, que establece que dicha aleación sólo es posible cuando la diferencia en radios atómicos es inferior al 15% (Avner,

1979). Los átomos de hierro y níquel tienen prácticamente el mismo tamaño, lo que justifica su gran facilidad para combinarse o alearse por sustitución.

El níquel y el hierro son completamente solubles en el estado líquido y solidifican como soluciones sólidas, según puede apreciarse en el diagrama de fases que se muestra en la figura 9 (Reed-Hill et al., 1990).

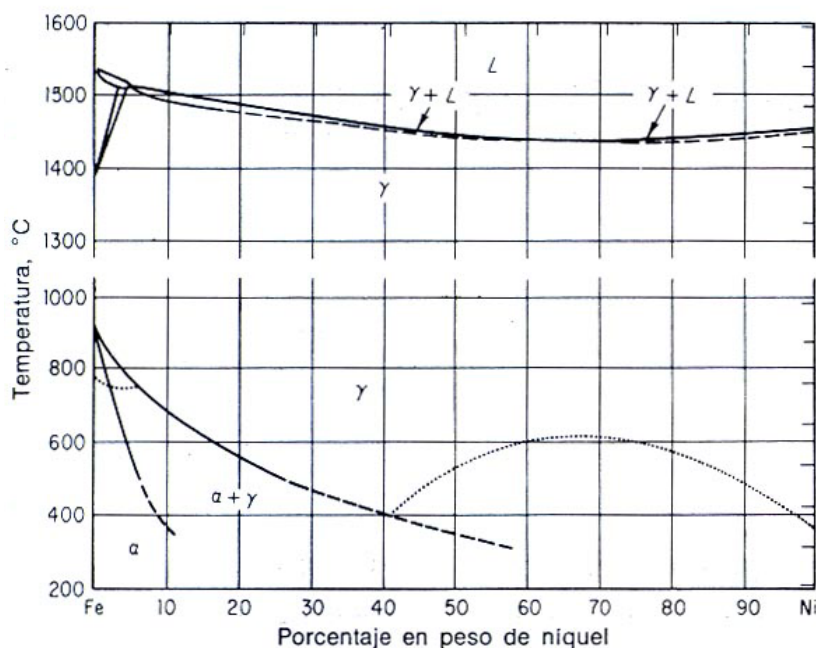


Figura 9. Diagrama de fases de aleaciones hierro-níquel

Las aleaciones que contienen hasta el 6% de níquel son de naturaleza ferrítica (α), mientras que por encima de este valor coexisten dos fases de naturaleza ferrítica y austenítica (γ). La adición progresiva de níquel disminuye la transformación de la fase gamma del hierro a la fase alfa durante el enfriamiento lento. Este fenómeno se explica debido a que el níquel es un elemento estabilizador de la austenita, que da lugar a los aceros inoxidables austeníticos, que son más duros y resistentes que los ferríticos.

Las aleaciones con más del 30% de níquel, como el invar, son de tipo austenítica y presentan propiedades magnéticas y termoelásticas especiales. Son ferromagnéticas a temperatura ambiente y pasan a paramagnéticas por encima de 160 °C. Desde un punto de vista comercial, las aleaciones más importantes son invar, elinvar y permalloy.

- invar: 36% Ni, 64% Fe. Presenta buena resistencia a la corrosión y una mínima expansión térmica, por lo que tiene numerosas aplicaciones industriales, por ejemplo, fabricación de microresortes, carcasas para equipos láser, aplicaciones espaciales y criogénicas, etc.
- elinvar: 35% Ni, 60% Fe, 5% Cr. Tiene un coeficiente termoelástico prácticamente invariable. Se usa en resortes para relojes, mecanismos de sincronización, etc.
- permalloy: 80% Ni, 20% Fe. Debido a sus propiedades magnéticas especiales tiene muchas aplicaciones para uso diverso, como soportes magnéticos para

almacenamiento de datos, en cabezas lectoras, etc. También se usa aleado con otros metales en la fabricación de equipos de elevada resistencia a la corrosión, etc.

En 1895 Guillaume descubrió que las aleaciones Fe-Ni con 36% Ni y estructura fcc exhibían una expansión térmica anormalmente baja (casi cero) en un amplio intervalo de temperatura. Este efecto se conoce como “efecto invar”, y se ha encontrado en otros materiales y aleaciones. Además de la baja expansión térmica, las aleaciones invar han sido objeto de innumerables trabajos de investigación porque presentan muchas propiedades físicas con un comportamiento muy peculiar, como por ejemplo: volumen atómico, módulo de elasticidad, capacidad calorífica, magnetización y temperatura de Curie, etc.

En la figura 10 (ASTM, 2000) puede verse el efecto de la adición de níquel sobre el coeficiente de expansión térmica lineal de las aleaciones hierro-níquel, apareciendo un valor mínimo para el punto correspondiente a la aleación invar conteniendo 36% de níquel.

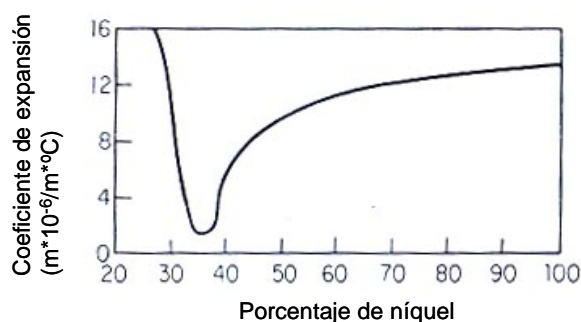


Figura 10. Coeficiente de expansión de las aleaciones Fe-Ni

Cuando se incrementa el contenido de níquel por encima del 36% aumenta la expansión térmica y la temperatura de Curie, por encima de la cual desaparecen las propiedades ferromagnéticas (Harner, 1997).

2.2. PROCESOS INDUSTRIALES DE PRODUCCIÓN DE NÍQUEL

2.2.1. Fuentes de hierro y níquel

El níquel es un elemento que ocupa el puesto vigésimo cuarto en abundancia en la corteza terrestre, la capa rocosa de unos 50 km de espesor que rodea el globo terrestre, mientras que el hierro es el cuarto elemento en abundancia. Junto con el cobalto forman la tríada conocida por “elementos ferrosos” dentro del grupo VIII de la Tabla Periódica, y poseen unas características físico-químicas y un comportamiento químico muy similares. Forman parte de los elementos de transición de la primera serie, que están llenando el nivel electrónico 3d. Cuando se llega al hierro ($3d^64s^2$) en la primera serie de transición, los elementos dejan de emplear todos sus electrones de valencia en el enlace, siendo los estados de oxidación II y III los principales para el hierro, mientras que en el caso del níquel ($3d^84s^2$) el estado de oxidación que tiene relevancia es el níquel(II).

El níquel tiene ciertas propiedades metalúrgicas que le hacen idóneo para numerosas aplicaciones industriales, como su elevado punto de fusión ($1453^{\circ}C$), alta resistencia a

la corrosión, presenta un comportamiento ferromagnético, tiene buenas propiedades catalíticas, y es un elemento fundamental en la industria de los recubrimientos electrolíticos (Anderson A., 1996). Es un metal de alto valor comercial y su principal aplicación industrial es la fabricación de aceros inoxidable y de aleaciones especiales (como es el invar), que supone casi el 50% del consumo mundial de níquel, que asciende actualmente a más de un millón trescientas mil toneladas anuales (INSG, 2006). Pariser (1998) estudió los consumos mundiales de níquel según sus aplicaciones: 18% para productos de consumo, 14% para edificios y construcciones, 12% para la industria del automóvil, 9% en electrónica (por ejemplo, para la fabricación de máscaras de invar), y el resto en la producción de aceros aleados. El consumo mundial de níquel tiene un crecimiento anual continuo durante los últimos años en torno al 5%, y la previsión es ir en aumento debido a las nuevas aplicaciones como las baterías de níquel-metal hidruro y al gran crecimiento de las nuevas economías asiáticas (INSG, 2007).

El hierro es el primer metal de interés industrial, y el consumo de acero sigue siendo un indicador importante que define el grado de desarrollo de un país determinado. La producción mundial de acero aumenta de forma continuada gracias sobre todo a los países que tienen un crecimiento económico rápido, como China, India, etc. La producción mundial de acero ha sobrepasado ya los mil doscientos millones de toneladas al año, según datos estadísticos de 2006 (IISI, 2007).

El níquel se presenta principalmente asociado a minerales de laterita y sulfuros, así como en los nódulos de los fondos marinos. Las reservas mundiales conocidas de níquel indican que dos tercios se encuentran en forma de lateritas, principalmente en Australia, Cuba, Indonesia, Nueva Caledonia, Papua Nueva Guinea y Filipinas. Por otro lado, no es posible cuantificar la cantidad de níquel contenida en los nódulos oceánicos. En España (Badajoz) se ha puesto en marcha un proyecto minero denominado Aguablanca a finales de 2004 con una capacidad de 7.000 t/a de níquel; se trata de minerales de sulfuros de níquel, cobre y cobalto con una pequeña cantidad de metales preciosos.

Las principales fuentes de hierro son los minerales oxidados tipo goetita, hematita y magnetita. La producción mundial de estos minerales es ingente, y hay varios países que son los que proveen a las acerías de todo el mundo, como son Brasil, Sudáfrica, Australia, etc. (IISI, 2007).

Otros recursos importantes de hierro y níquel son los materiales secundarios, principalmente chatarra de tipo férrico y de acero inoxidable. Aproximadamente, el 50% de la producción mundial de acero y de acero inoxidable proviene de materiales reciclados. Otra fuente de níquel que tiene cierta relevancia industrial es el proveniente del reciclado de las baterías agotadas de níquel-cadmio. También hemos de mencionar otros secundarios, como las lejías industriales que se generan en los baños electrolíticos o de electroplatinado, en grabado químico, o en limpieza de piezas o productos acabados de aleaciones especiales; si bien el níquel contenido en estos secundarios no es muy elevado en comparación con la producción mundial, no cabe duda que a nivel local pueden suponer una valorización rentable de efluentes industriales que resuelven un problema medioambiental que de otra forma terminarían generando residuos tóxicos o siendo una fuente potencial de contaminación si no se tratan de forma controlada.

Resulta interesante comentar brevemente sobre los meteoritos de hierro que contienen generalmente una proporción de níquel entre 5% y 20% (N.H.M., 2004), si bien hay casos excepcionales como el meteorito de Santa Catharina (Goldstein et al., 1998) con

una composición similar al invar. El interés de este meteorito ha sido grande al haberse descubierto el mineral tetrataenita (compuesto cristalino tetragonal de hierro y níquel) como componente principal, así como antitaenita, que es una aleación de níquel con unas propiedades estructurales y magnéticas muy especiales que hacen casi imposible su obtención en la Tierra.

2.2.2. Procesos electrolíticos de beneficio de níquel

En la tabla 4 se presenta la lista de las plantas comerciales actualmente en operación y que producen níquel por procedimientos electrolíticos según resumen publicado por Moskalyk et al. (2002) y que se ha completado con datos obtenidos por Mayze (2001) y Robinson et al. (2003). Puede verse que la producción total es de unas 280.000 t/a de níquel, lo que supone que aproximadamente el 25% del níquel mundial se obtiene actualmente por esta vía, mientras que el resto es por pirometalurgia. De esta producción, un tercio se obtiene por procesos de electrolisis, y los dos tercios restante mediante electrorrefino.

Por otro lado, se generan unas 100.000 t/a de níquel por electrolisis en medio cloruro, mientras que las restantes 160.000 t/a se obtienen en procesos en medio sulfato.

Tabla 4. Compañías productoras de níquel mediante electrodeposición (2002)

COMPañÍA	UBICACIÓN	CAPACIDAD	MEDIO
Inco Limited	Manitoba, Canadá	50.000 t/a	Sulfato
Outokumpu Metals Oy	Pori, Finlandia	32.000 t/a	Sulfato
Rustenburg Platinum	Transval, Sudáfrica	17.700 t/a	Sulfato
Cia. Níquel Tocantins	Sao Paulo, Brasil	17.500 t/a	Sulfato
Bindura Nickel Corp. Ltd.	Bindura, Zimbabwe	14.400 t/a	Sulfato
Centaur Nickel Ltd Pty	Kalgoorlie, Australia	11.500 t/a	Sulfato
Philnico Mining & Ind. Corp.	Isla Nonoc, Filipinas	10.000 t/a	Sulfato
Lion Ore Mining Int.	Bulong, Australia	9.000 t/a	Sulfato
OMG Cawse Pty. Ltd.	Cawse, Australia	9.000 t/a	Sulfato
Empress Nickel Refinery Ltd.	Kadoma, Zimbabwe	5.700 t/a	Sulfato
Gecamines	Shituru, Rep. Congo	3.500 t/a	Sulfato
Falconbridge Ltd.	Kristiansand, Noruega	62.700 t/a	Cloruro
Societe le Nickel, SLN	Le Havre, Francia	10.300 t/a	Cloruro
Sumitomo Metal Mining Co.	Niihama, Japón	26.800 t/a	Cloruro
Producción total.....		280.100 t/a	

2.2.2.1. Electrolisis en medio sulfato

La forma más común de recuperación de níquel se basa en lixiviación a presión en medio ácido sulfúrico de concentrados de sulfuros de níquel o de matas de níquel que han sido tostadas previamente. La solución cargada de salida del autoclave se somete a

extracción líquido-líquido con disolventes orgánicos donde normalmente se separan los demás metales que acompañan al níquel, quedando finalmente un refinado purificado de níquel que se somete a electrolisis.

Debido al elevado precio del níquel (se han superado valores de 50.000 Euros por tonelada de níquel en 2007) existe un auge mundial en la promoción de nuevos proyectos mineros para producción de níquel; así, en los últimos cinco años se han instalado en Australia varias plantas (Bulong, Cawse y Murrin Murrin) para tratar minerales de tipo lateritas mediante lixiviación a presión en medio ácido, produciendo níquel electrolítico las dos primeras y polvo de níquel por reducción con hidrógeno en autoclave la última de ellas.

Los procesos más importantes desde el punto de vista de su desarrollo histórico o por su relevancia tecnológica o industrial se describen brevemente a continuación.

Inco Limited, en Canadá

La factoría de Inco Limited en Canadá funciona desde 1961 y es la mayor planta del mundo de su categoría. Produce dos tipos de níquel, en forma de cátodos planos, y en forma de piezas redondeadas como monedas de gran tamaño. El proceso industrial lo describen en detalle Goble et al. (1986) y comienza por una etapa de tostación de concentrados de sulfuros donde se obtiene una mata de níquel conteniendo 73% de níquel, 3% de cobre, 1% de cobalto y 20% de azufre. A partir de estas matas se moldean ánodos en caliente que pesan unos doscientos kilos, y se someten a una operación mixta de electrorrefino-electrolisis durante un ciclo que dura quince días. Previo a la electrolisis, los ánodos requieren un tratamiento térmico en atmósfera controlada que desarrolla una fina capa cristalina de Ni_3S_2 , con estructura cristalina tipo alfa, lo que facilita enormemente el proceso electrolítico.

Los esqueletos residuales de los ánodos, junto con los lodos obtenidos, se devuelven a la fundición. Los cátodos iniciales son almas de níquel, y van engrosando su espesor durante un ciclo de siete días. Tanto los ánodos como los cátodos se recubren de bolsas de diafragma para asegurar la pureza del electrolito, y por ende, del depósito de níquel.

Rustenburg Platinum, en Sudáfrica

La refinería de Rustenburg en Sudáfrica incluye una sección de recuperación de metales del grupo del platino junto con otras secciones donde se obtiene cobre y níquel. El paso inicial es la tostación del concentrado de sulfuros de metales, su fusión, y el refino en convertidores donde se obtiene el cobre fundido y se separa una mata de Ni-Cu que se somete posteriormente a lixiviación en ácido sulfúrico para producir cobre de alta pureza por medio de extracción líquido-líquido y electrolisis, y se deja un refinado que tras ser purificado se alimenta a la planta de electrolisis de níquel. Los parámetros operativos dados por Love en 1997 se presentan en la tabla 5.

El proceso electrolítico de obtención de níquel se compone de dos líneas, una primera línea donde se fabrican las almas iniciales de níquel sobre cátodos de titanio tras un ciclo de veinticuatro horas, y una segunda línea donde se alojan las almas anteriores y se dejan crecer durante seis días más.

Tabla 5. Parámetros operativos de la electrolisis en Rustenburg Platinum

Parámetro	Valor
Temperatura	60-65 °C
Densidad de corriente	205-230 A/m ²
Carga por celda	14-15 kA
Voltaje de celda	3,6-3,9 V
Eficacia de corriente	96-98 %
Espacio entre cátodos	160 mm

Outokumpu Metals, en Finlandia

Esta planta trata mata de níquel mediante lixiviación férrica a presión atmosférica. Tras eliminar el exceso de hierro, la disolución fértil se somete a extracción líquido-líquido de cobalto y se purifica, pasando posteriormente a electrolisis de níquel una parte de la producción, mientras que otra se envía a reducción a presión con hidrógeno. Se trata, por tanto, de una planta modernizada y versátil debido a la diversidad de productos obtenidos.

En el año 2000 esta instalación fue vendida al grupo OMG Inc. de Cleveland y a finales de 2006 pasó a manos del grupo ruso Norilsk. Este proceso de producción de níquel ha sido objeto de varias mejoras a lo largo de los años que han sido descritas por varios autores como Saarinen (1983), Anthony (1997) y Knuutila (1997).

Uno de los cambios más relevantes respecto al diseño original ha sido la eliminación de los marcos anódicos, lo que permitió aumentar el número de cátodos por celda y reducir la separación entre ellos, obteniéndose finalmente una reducción de 0.5 V en el voltaje de celda y el consiguiente ahorro de energía. No obstante, los ánodos siguen alojados en bolsas de poliéster que colectan el oxígeno generado y se envía a unos filtros que retienen las nieblas ácidas antes de salir a la atmósfera. Outokumpu emplea ánodos insolubles de plomo de 8 mm de espesor, fabricados por laminación en frío. Los parámetros operativos se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros operativos de la electrolisis en Outokumpu

Parámetro	Valor
Temperatura	60-65 °C
Densidad de corriente	220-230 A/m ²
Carga por celda	10-12 kA
Voltaje de celda	3,2-3,5 V
Eficacia de corriente	96-97 %
Espacio entre cátodos	130 mm

Los cátodos son almas iniciales de níquel con un ciclo de electrodeposición de siete días. Estos cátodos se producen sobre chapas iniciales de titanio tras 36 horas de electrolisis (Pariani, 1987).

Bulong y Cawse, en Australia

Estas plantas se pusieron en marcha en 1999 y tratan mineral de lateritas de níquel, con cierto contenido de cobalto, mediante lixiviación a presión en medio ácido sulfúrico. La reacción se desarrolla a unos 250 °C y la lixiviación de Ni y Co es elevada (90-97%) mientras que la disolución de hierro se minimiza por formación de hematita.

En la bibliografía Frampton (1999), Griffin et al. (2000) y Grassi et al (2000) indican que las condiciones operativas de la electrolisis son similares en ambas plantas metalúrgicas, con una concentración de níquel de 60 g/l en el electrolito agotado, una densidad de corriente de 240 A/m² y usan cátodos de titanio que se desplazan diariamente. La planta de Bulong emplea desplacado manual de las chapas catódicas, mientras que en Cawse tienen una máquina desplacadora que funciona de forma automática.

2.2.2.2. Electrolisis en medio cloruro

Existen tres plantas industriales de electrodeposición de níquel en medio cloruro, siendo su historia y características principales las que se describen a continuación.

Falconbridge Nikkelverk A/S, en Noruega

Esta planta completó su conversión a un proceso hidrometalúrgico en medio cloruro en el período de 1975 a 1981, según describe Stensholt et al. (1986, 1988), mientras que anteriormente había estado utilizando el proceso de electrorrefino Hybinette. Este proceso hidrometalúrgico es muy versátil y admite un amplio espectro de impurezas en su alimentación, siendo capaz al mismo tiempo de producir metales de una excepcional pureza. Nikkelverk produjo 68.221 toneladas de níquel refinado en 2001, obtenido en dos tipos de cátodos: corona de níquel (forma toroidal de 30 a 60 g) y chapas de níquel.

Los parámetros operativos de la electrolisis se resumen en la tabla 7, donde se aprecia que el voltaje de celda es menor en medio cloruro que en medio sulfato debido a la mayor conductividad del electrolito.

Tabla 7. Parámetros operativos de la electrolisis en Falconbridge

Parámetro	Valor
Temperatura	60 °C
Composición electrolito	Ni: 60 g/l, Cl ⁻ : 60 g/l
Densidad de corriente	220 A/m ²
Carga por celda	24 kA
Voltaje de celda	3,0 V
Eficacia de corriente	98-99 %
Espacio entre cátodos	145 mm

Al proceso se alimenta una mata de níquel procedente de Sudbury, en Canadá, y en menor proporción de otras partes del mundo, con una composición media de 40-45% Ni, 25-30% Cu, 20-22% S, 2-3% Fe y 1-1,5% Co. Tras una lixiviación en caliente (85-

95 °C) en medio cloruro férrico y cloro se disuelven todos los metales de interés junto con otras impurezas. La solución cargada de metales se somete a una serie de etapas de proceso:

- Eliminación de hierro y arsénico mediante precipitación química.
- Extracción líquido-líquido de cobalto y posterior electrolisis.
- Precipitación de plomo y otras impurezas.
- Electrolisis de níquel.

Anthony y Flett (1997) y Thornhill et al. (1971) proporcionan diagramas conceptuales para ilustrar la operación (que es bastante compleja) en Falconbridge para recuperar todos los metales valiosos (figura 11).

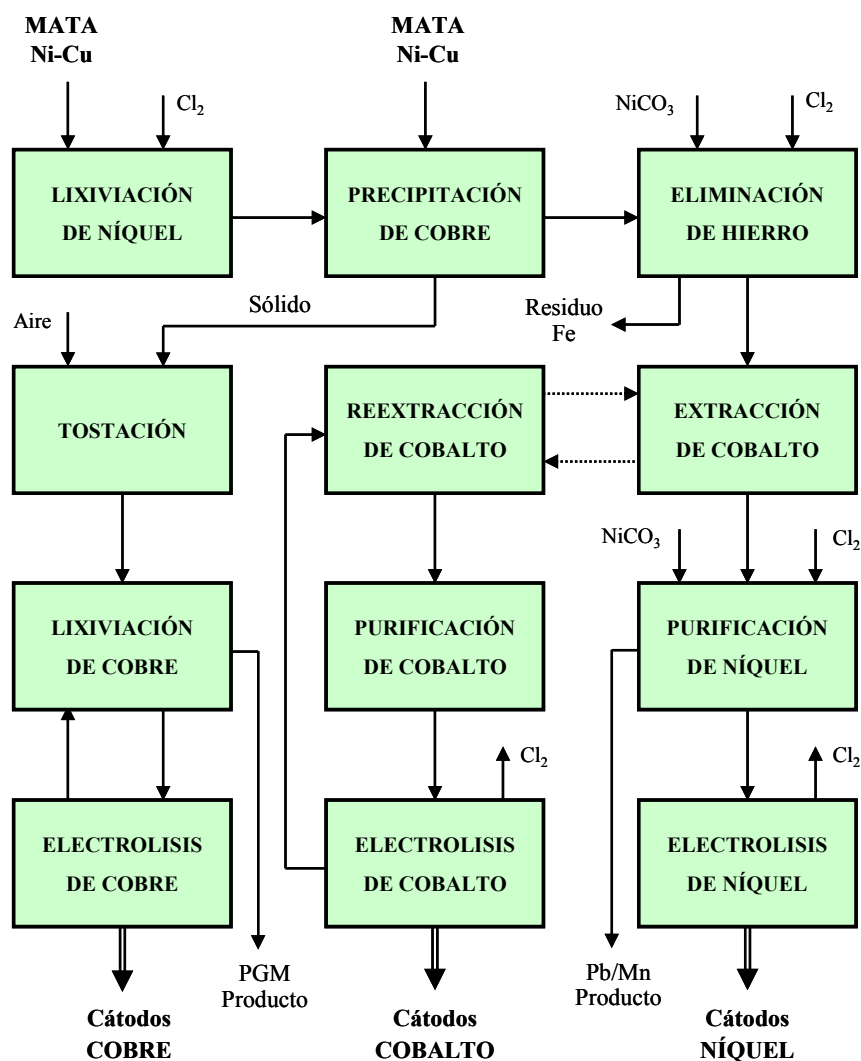


Figura 11. Diagrama conceptual del Proceso Falconbridge

La pulpa de salida de lixiviación se pone en contacto con una pequeña proporción de mata fresca para precipitar el cobre, que queda en el residuo de lixiviación junto con azufre elemental, según las reacciones:





Este sulfuro de cobre se somete a tostación en lecho fluidizado, seguido de lixiviación de la calcina de cobre y su electrolisis. Los metales preciosos y platínidos (PGM) y los metales residuales de Ni, etc., se recuperan y se alimentan a sus correspondientes líneas de producción. La solución cargada de metales que sale de lixiviación se purifica mediante oxidación con gas cloro y carbonato de níquel, haciendo precipitar el hierro y el arsénico.

El cloruro de cobalto se recupera mediante extracción líquido-líquido con tri-isooctil-amina y se obtiene un extracto acuoso con una concentración de 80 g/l de Co que se electroliza para producir cátodos de cobalto, mientras que el cloro que se produce en el ánodo se recicla al proceso. El refinado cargado de níquel se purifica para eliminar plomo y otras impurezas, y finalmente se somete a electrolisis en medio cloruro, generando gas cloro que se recicla a la lixiviación.

SLN, Le Havre, Francia

Esta factoría produce níquel electrolítico en medio cloruro desde su apertura a finales de 1975. Existe poca información publicada acerca de este proceso, que es bastante complejo, y lo describen Kerfoot et al. (1988) de la forma siguiente. SLN realizó una expansión de su fundición de Doniambo en Nueva Caledonia para producir 70.000 t/a de níquel en forma de mata, y parte de este material se envía a la factoría SLN en El Havre, Francia. Esta mata no contiene prácticamente cobre, y tiene la siguiente composición media: 75% Ni, 1,5% Co, 20% S y 2,5% Fe. Se somete a lixiviación con cloro y cloruro férrico, y se obtiene una solución cargada de 200 g/l Ni, con 5 g/l Co y 10 g/l Fe. El hierro se elimina mediante extracción líquido-líquido con tri-butil-fosfato (TBP) y se obtiene finalmente una disolución de FeCl_3 para venta. El cobalto se extrae con tri-isooctil-amina y se obtiene una disolución de cloruro de cobalto que se vende al mercado. El sulfato se retira del medio utilizando cloruro de bario.

El plomo se recupera por electrolisis. Y finalmente, la solución purificada y cargada de níquel se somete a electrolisis en medio cloruro, produciendo cátodos de níquel y cloro en el ánodo que se recicla a la etapa de lixiviación.

Sumitomo Metal Mining Co., Japón

Esta empresa desarrolló un proceso propio de lixiviación con cloro de una mata de la siguiente composición típica: 72% Ni, 5% Cu, 0,7% Co, 21% S y 0,5% Fe, conforme describe Ishikawa et al. (1992). La planta se puso en operación en 1989 y tiene una capacidad de 2.000 t/mes de níquel electrolítico. Cobalto y níquel se extraen inicialmente con ácido versático, seguido de una separación de cobalto mediante extracción con tri-n-octil amina y reextracción con ácido clorhídrico diluido.

Se producen electrolitos cargados de Co y Ni que se alimentan cada cual a la línea de electrolisis correspondiente. Los datos de la electrolisis de Ni se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros operativos de la electrolisis en Sumitomo

Parámetro	Valor
Temperatura	60 °C
Densidad de corriente	267 A/m ²
Catolito agotado	60 g/l
Carga por celda	15 kA
Voltaje de celda	3,0-3,1 V
Eficacia de corriente	98-99 %
Espacio entre cátodos	110 mm

2.3. ELECTRODEPOSICIÓN DE ALEACIONES DE HIERRO Y NÍQUEL

La electrodeposición de aleaciones de metales comenzó a desarrollarse hacia el año 1840, casi coincidiendo con los primeros desarrollos industriales de la electrolisis, y se aplicó inicialmente para recubrimientos de tipo bronce (Jeerage et al., 2004). A pesar su larga historia, la electrodeposición de aleaciones binarias, ternarias o incluso cuaternarias continúa siendo de la máxima atención de los investigadores, existiendo actualmente un ímpetu renovador en el área de micro-sistemas y micro-componentes por las propiedades singulares que presentan estos mecanismos (principalmente basados en aleaciones Fe-Ni) fabricados mediante técnicas electrolíticas (Hirano et al., 1996). Como dato curioso se puede destacar que más de la mitad de los artículos publicados en los últimos años en la revista “The Electrochemical Society” están dedicados al estudio de aleaciones (Landolt, 2002).

Conceptualmente, la electrodeposición de una aleación es sencilla, e implica la existencia de dos o más metales en el electrolito que se reducen sobre el sustrato catódico a medida que se aumenta el potencial aplicado mediante una fuente de corriente continua. Sin embargo, en la práctica este proceso electroquímico tiene cierta complejidad y necesita cumplir una serie de requisitos y controles básicos para asegurar una buena eficacia y reproducibilidad en sus resultados, así como unas buenas propiedades físicas del depósito en cuanto a rugosidad, tensión residual, etc.

La figura 12 muestra la curva de polarización ideal para la codeposición de una aleación AB, asumiendo que se suman las corrientes parciales obtenidas para las reacciones de electro-reducción de las sustancias puras A y B, donde n y m representan el número de electrones transferidos:



La electrodeposición comienza cuando se alcanza un potencial negativo sobre el cátodo superior al potencial de equilibrio, E_A^{Eq} , que proporciona la ecuación de Nernst para las formas oxidada y reducida de la especie de A, siendo E_A^0 el potencial estándar del par A_{red}/A_{ox} :

$$E_A^{Eq} = E_A^0 - (RT/nF) \cdot \ln(a_A/a_A^{n+}) \quad (18)$$

La codeposición o electrodeposición de la aleación AB comienza cuando se alcanza un potencial más negativo que el correspondiente al potencial de equilibrio de la especie B, siendo E_B^0 el potencial estándar del par B_{red}/B_{ox} :

$$E_B^{Eq} = E_B^0 - (RT/nF) \cdot \ln(a_B/a_B^{m+}) \quad (19)$$

La composición instantánea de la aleación depositada se determina por la ley de Faraday, siendo X_A y X_B las fracciones molares de ambos metales e I_A e I_B la corriente parcial para cada especie:

$$X_A = (I_A/n)/[(I_A/n)+(I_B/m)] \quad (20)$$

$$X_B = (I_B/m)/[(I_A/n)+(I_B/m)] \quad (21)$$

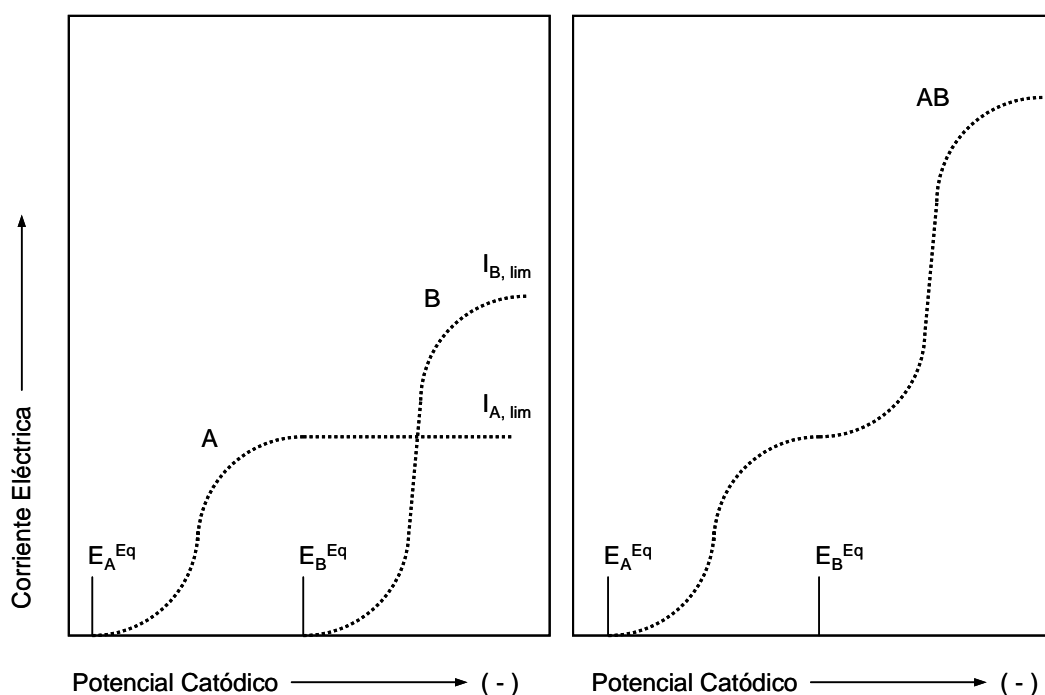


Figura 12. Curva de polarización ideal para electrodeposición de una aleación AB

Las reacciones electroquímicas que se producen pueden estar controladas por etapas de transferencia de cargas eléctricas o de transporte de materia, y esto se determina por el perfil de las curvas de polarización. Las reacciones controladas por transferencia de cargas se ven afectadas en gran medida por la naturaleza y características físicas del sustrato y su reproducibilidad no es fácil en muchos casos. En cambio, cuando la etapa controlante es la transferencia de masas la electrolisis se controla con gran facilidad, siendo la agitación del electrolito una de las variables principales a optimizar.

A medida que la corriente catódica se hace más negativa, comparado con el potencial de equilibrio de cada especie, se alcanza un valor máximo que se denomina corriente límite de transporte de masas, $I_{A,lim}$ e $I_{B,lim}$, respectivamente. Esta corriente límite es proporcional a la concentración de los iones metálicos en disolución y al coeficiente de difusión, y depende especialmente de la intensidad de agitación del electrolito, que influye también sobre la composición de la aleación depositada.

En un proceso electrolítico real, la electrodeposición de una aleación es un sistema complejo que depende de numerosas variables y se ve afectado por otras reacciones secundarias como la evolución de hidrógeno, el equilibrio de formación de complejos, fenómenos de competencia entre los metales: codeposición normal, anómala o inducida (Brenner, 1963), donde una de las especies cataliza la electroreducción de la otra, etc. En definitiva, la electrodeposición de aleaciones se aparta normalmente de la idealidad, lo que no es óbice para que el estudio fundamental del sistema electroquímico sea de gran ayuda para poder comprender su comportamiento, prever su evolución, y llegar a la optimización de dicho proceso.

2.3.1. Formación y crecimiento del depósito catódico

La electrodeposición de un ión metálico desde el seno del electrolito hasta el cátodo se produce por una sucesión de etapas. Cuando no existe campo eléctrico los iones se distribuyen al azar en la disolución. Una vez aplicado un campo eléctrico tiene lugar un alineamiento de los iones en función de sus cargas eléctricas y la migración de los iones metálicos (positivos) hacia el cátodo (negativo) y su posterior electrorreducción. Por otro lado, los iones metálicos son especies solvatadas y pueden estar en forma simple o formando complejos, por tanto deben perder su “envoltura” para incorporarse finalmente a la red cristalina metálica. La reacción catódica puede descomponerse en varias etapas, siendo O la especie oxidada y R la especie reducida:

$O_{\text{electrolito}} \rightarrow O_{\text{electrodo}}$, etapa controlada por transporte de materia

$O_{\text{electrodo}} \rightarrow R_{\text{electrodo-adsorbido}}$, etapa controlada por transferencia de carga (electrones)

$R_{\text{electrodo-adsorbido}} \rightarrow R_{\text{depósito}}$, etapa controlada por transporte de materia

Como puede entenderse, el mecanismo de electrodeposición de los iones metálicos es un proceso complejo que incluye varias fases e interfases y las correspondientes etapas de transferencia de materia y de carga eléctrica durante todo el camino de los iones metálicos desde el seno del electrolito hasta el cátodo. La etapa más lenta será la etapa controlante de la reacción electroquímica.

El recorrido del ión metálico hasta su incorporación a la red cristalina del depósito se muestra en la figura 13 (Julve, 2000).

Así pues, la electrodeposición de un ión metálico se puede dividir en varios pasos sucesivos:

- Etapa I. Migración iónica desde el seno del electrolito.
- Etapa II. Deposición.
- Etapa III. Electrocrystalización o crecimiento cristalino del depósito.

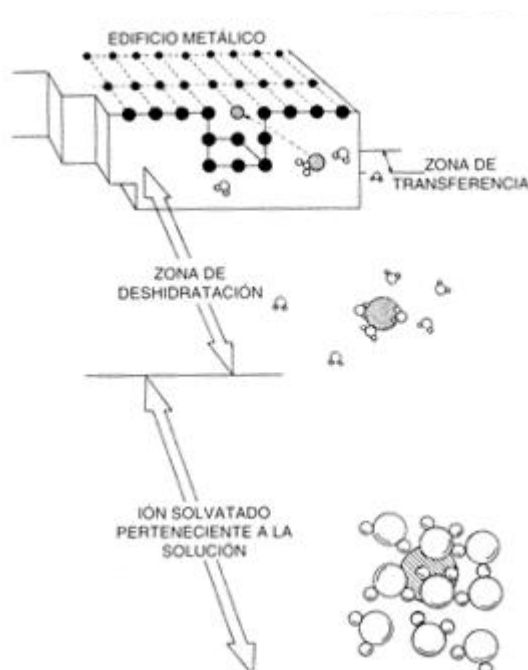


Figura 13. Recorrido del ión metálico en el mecanismo de electrodeposición

Etapas I. Migración iónica

En su recorrido hasta alcanzar el cátodo, los iones metálicos deben atravesar el medio líquido y la doble capa eléctrica que se superpone sobre la superficie del electrodo. La migración iónica incluye, pues, tres tipos de movimientos:

- Convección: Es el movimiento de las especies iónicas debido a las fuerzas mecánicas o hidráulicas externas que agitan el electrolito.
- Migración: Es el movimiento de iones debido al gradiente de potencial aplicado entre los electrodos de la celda.
- Difusión: Es el movimiento a través de la capa límite debido a un gradiente de concentración.

Siendo M un catión metálico con valencia z^+ , éste da lugar a un ión solvatado rodeado de x moléculas de agua, $[M(H_2O)_x]^{z+}$. Así, el níquel y el hierro formarán en medio acuoso los iones: $[Ni(H_2O)_x]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_x]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_x]^{3+}$. Además, pueden existir otras especies intermedias en sales de cloruros: $[Ni(Cl)(H_2O)_x]^+$, $[Fe(Cl)(H_2O)_x]^+$, $[Fe(Cl)(H_2O)_x]^{2+}$, $[Fe(Cl)_2(H_2O)_x]^+$ (Lee et al., 2003, 2004). Estos cationes, en su recorrido, han de atravesar la interfase o doble capa que separa el cátodo y el electrolito, donde se producen una serie de fenómenos físico-químicos que se han tratado de explicar mediante diversas teorías.

El primer modelo de la doble capa eléctrica fue presentado en 1879 por Helmholtz, quien sugirió la existencia de una capa estable de iones positivos sobre el cátodo, enfrentada a una capa rígida de iones con carga opuesta en la disolución. Este modelo es equivalente a un condensador de placas paralelas, lo que permite calcular la diferencia de potencial a través de la doble capa eléctrica, que disminuye linealmente a medida

que nos alejamos de la superficie catódica. Este modelo es útil pero insuficiente, ya que no tiene en cuenta el movimiento térmico de los iones en el líquido.

La teoría de la doble capa difusa con una distribución estadística en el campo eléctrico fue propuesta por Goüy en 1910 y Chapman en 1913, y tiene un tratamiento matemático complejo, que cuando se resuelve para moléculas diatómicas y en disoluciones diluidas conduce a un resultado parecido al de Helmholtz, pero con un descenso exponencial del potencial a través de la doble capa en lugar de lineal. El espesor de la doble capa según la teoría de Goüy-Chapman (Moore, 1977), aplicado a compuestos diatómicos, se presenta en la tabla 9.

Un defecto de la teoría de Goüy-Chapman es que considera a los iones como cargas puntiformes que se concentran sobre la superficie del electrodo, lo que conduce a unos valores de concentración de cargas extremadamente altos en la vecindad inmediata de la interfase. En 1924, Stern efectuó una corrección asumiendo la existencia de una capa difusa de iones adsorbidos, con un espesor δ aproximadamente igual a los diámetros iónicos, que se mantiene fija sobre la superficie catódica. De esta forma se llega a un modelo más preciso con caída de potencial lineal tipo Helmholtz hasta la capa difusa seguido de un descenso exponencial según la teoría de Goüy-Chapman en la capa difusa.

Tabla 9. Espesor de la doble capa calculada según la teoría de Goüy-Chapman

Concentración (mol/l)	Valencia $z=1$ (m)	Valencia $z=2$ (m)
10^{-5}	10^{-7}	$0,5 \cdot 10^{-7}$
10^{-3}	10^{-8}	$0,5 \cdot 10^{-8}$
10^{-1}	10^{-9}	$0,5 \cdot 10^{-9}$

Etapas II. Deposición

Esta etapa incluye dos pasos simultáneos:

- Adsorción del ión solvatado sobre la superficie del cátodo donde se produce su reducción química.
- Incorporación a la red cristalina previa deshidratación.

En el primer paso, el catión atraviesa la interfase electrodo-disolución mediante una reacción de transferencia de carga, produciéndose la reducción del metal debido al paso de uno o varios electrones desde el cátodo al catión por efecto túnel. El metal queda adsorbido al cátodo conservando aún el agua de hidratación, en un estado físico que se denomina como ad-átomo sin carga eléctrica o ad-ión con carga eléctrica residual debido a su solvatación.

En el segundo paso, el ad-ión se difunde sobre la superficie del cátodo buscando el lugar más favorable para su inclusión en la red, dejando en ese camino las moléculas de agua de hidratación y sustituyéndolas por la interacción con los átomos metálicos vecinos de la red cristalina. Este mecanismo será más o menos complejo dependiendo

del lugar y de la forma en que el ión metálico se incorpora a la red hasta poseer el máximo número de coordinación cúbica, que representa un valor mínimo de energía. Se debe tener en cuenta que la superficie catódica no es lisa, sino que está llena de imperfecciones como escalones, bordes de escalón, cavidades u hoyos; así pues, el adión se verá rodeado de diferentes números de átomos metálicos según se ubique inicialmente en una u otra posición del cátodo, e irá perdiendo sus moléculas de hidratación de forma paulatina hasta quedar rodeado finalmente de átomos metálicos.

Etapa III. Electrocrystalización

En esta etapa se produce el crecimiento macroscópico de la red cristalina metálica que dependerá de la propia naturaleza del metal y de diferentes factores que favorezcan una velocidad de electrodeposición lenta o rápida.

En velocidades de crecimiento cristalino lento se van superponiendo las capas de cristales de forma ordenada originando una superficie con pocas imperfecciones o rugosidades. En la práctica, los procesos electrolíticos industriales trabajan a alta densidad de corriente con objeto de minimizar la superficie catódica y el número de cátodos requeridos para una determinada producción. Así pues, se producen dislocaciones e irregularidades que dan lugar a un crecimiento cristalino en escalones, de aquí a la formación de plaquetas, y finalmente, de policristales. Cuando la densidad de corriente es muy alta produce un crecimiento dendrítico o arborescente debido a que se forman zonas preferentes (de baja tensión de transferencia de carga) de crecimiento en las puntas de los cristales depositados sobre el cátodo a medida que crecen en dirección al ánodo.

Este crecimiento arborescente se produce normalmente en los extremos o bordes del cátodo, y pueden llegar a producir cortocircuitos si llegan a tocar el ánodo. Para favorecer la formación de depósitos de grano fino y superficie suave se utilizan aditivos orgánicos que son de uso común en las plantas de electrolisis de metales.

2.3.2. Mecanismos de electrodeposición de aleaciones hierro-níquel

La electrodeposición de aleaciones de metales del grupo del hierro (Fe, Ni, Co) es de interés creciente en nuestros días debido a que presentan propiedades magnéticas únicas y tienen propiedades termofísicas especiales, si bien sus características son conocidas desde hace ya cierto tiempo (Srivastava, 1976). Una aplicación importante es la producción por electroplatinado de soportes magnéticos para grabación y almacenamiento de datos basados en la electrodeposición de películas de hierro y níquel (Podlaha et al., 2004). Hay otro motivo puramente económico para la utilización de aleaciones Fe-Ni en tratamientos superficiales y electroplatinado, ya que se ha demostrado que estas aleaciones pueden sustituir al níquel presentando propiedades similares anticorrosivas, brillo, etc., y siendo mucho más barato (Biallozor et al., 1984). Otra novedosa aplicación de estas aleaciones Fe-Ni se basa en la llamada tecnología LIGA, que se usa para producir microistemas electromecánicos aplicando técnicas de electrodeposición (Hruby, 2001).

El potencial estándar de reducción de níquel(II) y hierro(II) es -0.23 V y -0.41 V respecto al potencial normal de hidrógeno. Desde el punto de vista termodinámico, el níquel es un metal más noble que el hierro, por lo que debería depositarse

preferentemente al hierro cuando se compara la velocidad cinética de electrodeposición de ambos metales. Sin embargo, desde hace tiempo se conoce que la electrodeposición simultánea de hierro y níquel exhibe un comportamiento anómalo muy peculiar que se conoce como “codeposición anómala del hierro”, favoreciéndose la electrorreducción de los iones de hierro e inhibiéndose al mismo tiempo la de níquel. Es decir, se produce de manera simultánea un doble efecto, aumento en la velocidad de electrodeposición de hierro y disminución en la deposición de níquel cuando se compara con las velocidades que exhiben por separado cada uno de estos metales.

El fenómeno de la electrodeposición anómala de los metales del grupo del hierro se conoce desde muy antiguo (Glasstone et al., 1927), pero el término “codeposición anómala” fue introducido originariamente por Brenner en 1963, y desde entonces se han publicado numerosos trabajos de investigación que han intentado aclarar este fenómeno cuyo mecanismo no está aún bien justificado.

Actualmente existen dos tipos de mecanismos que tratan de explicar la codeposición anómala del hierro en aleaciones Fe-Ni; uno de ellos asume la existencia de hidróxidos y el papel crítico que éstos pueden jugar en la electrodeposición, mientras que el otro se basa en un mecanismo de doble etapa de adsorción con la formación de especies intermedias que se fijan sobre el cátodo y condicionan de forma diferente a cada metal.

2.3.2.1. Mecanismo de formación de hidróxidos

Dahms y Croll (1964) fueron los primeros investigadores que trataron de explicar la inhibición que se produce en la deposición de aleaciones binarias hierro-níquel trabajando en medio sulfato y utilizando para ello un electrodo de disco giratorio. Estos investigadores asumen que el pH aumenta puntualmente en la superficie del cátodo debido a las reacciones secundarias que conducen a la formación de H_2 e iones OH^- :



Estas reacciones compiten y tienen lugar a un determinado potencial en que la velocidad de generación de hidrógeno supera la corriente límite de difusión de los protones (hierro y níquel) presentes en el electrolito. En estas condiciones, el pH superficial es suficientemente elevado (alrededor de 7,2) para provocar la reacción de hidrólisis de los iones metálicos, formando los hidróxidos correspondientes:



Esta teoría establece que el hidróxido ferroso se adsorbe preferentemente sobre el cátodo respecto al hidróxido de níquel y bloquea puntualmente la deposición de éste.

Beltowska-Lehman et al. (1980) utilizaron un microelectrodo de vidrio diseñado especialmente para medir el pH sobre la superficie del cátodo en medio sulfato, y encontraron una subida de pH suficiente para explicar la formación de películas superficiales de hidróxidos, soportando la teoría de Dahms.

Matulis et al. (1964) y Giuliani et al. (1968) proponen la formación de otras especies como NiOH^+ y FeOH^+ , siendo más favorable desde el punto de vista termodinámico la reducción de FeOH^+ que la especie de níquel, explicando de esta manera por qué aumenta sensiblemente la velocidad de codeposición de hierro frente al níquel en aleaciones Fe-Ni.

Basándose en los trabajos anteriores que postulan la presencia de la especie NiOH^+ , los investigadores Hessami y Tobias (1989, 1990, 1993) demostraron que las reacciones de hidrólisis que puedan ocurrir en el seno del electrolito son también importantes y realizaron un estudio detallado usando un equipo compuesto de un electrodo de disco rotatorio acoplado con un electrodo de anillo que rodea al disco. Basándose en los resultados experimentales desarrollaron un modelo matemático para predecir la composición cuantitativa del depósito, midiendo al mismo tiempo la eficacia de corriente. En el modelo de Hessami, que es de los más aceptados, se supone que en el electrolito se producen las siguientes reacciones de hidrólisis:



Dando lugar a una serie de reacciones electroquímicas sobre el cátodo:



Siendo la constante de disociación para la especie FeOH^+ bastante menor que para NiOH^+ , este modelo pronostica una concentración mucho mayor de FeOH^+ sobre la superficie del cátodo. Además esta especie de hierro actúa de tampón con la alcalinidad superficial del cátodo haciendo que aún sea menor la presencia de NiOH^+ , lo que inhibe la reducción catódica de níquel en comparación con el hierro.

Grande et al. (1990, 1993) proponen un mecanismo similar al de Hessami et al., y en su modelo obtienen un pH superficial no suficientemente elevado para la formación de hidróxidos de Fe y Ni, siendo más probable la existencia de las especies FeOH^+ y NiOH^+ que se reducen sobre el cátodo, sin que haya una competencia clara en cuanto a su adsorción. No obstante, la co-deposición anómala se explica incluso sin la formación de hidróxidos tal como se postulaba en el primer modelo de Dahms y Croll (1964).

Yin et al. (1995, 1997) estudiaron la electrodeposición de Fe-Ni adicionando sacarina y ácido bórico, y demostraron que la presencia de iones Ni^+ en disolución era bastante mayor que la concentración de Fe^+ , mientras que la concentración estimada de FeOH^+ era dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de NiOH^+ , concluyendo que la adsorción de especies FeOH^+ sobre el cátodo reducían sustancialmente la disponibilidad de huecos para NiOH^+ , inhibiendo por tanto la electrodeposición de níquel frente al hierro, en concordancia con la teoría de Hessami et al.

Ramasubramanian et al. (1996) propusieron un mecanismo muy similar al de Hessami et al. y Yin et al., obteniendo resultados parecidos que indican que la adsorción preferente de iones básicos de hierro FeOH^+ frente al níquel NiOH^+ aumenta notablemente la velocidad de electroreducción del hierro en comparación con el níquel.

En un estudio de electrodeposición de aleaciones hierro-níquel realizado sobre un electrodo giratorio, Ken-Ming et al. (1997) demostraron experimentalmente y establecieron un modelo teórico para explicar la inhibición en la electroreducción del níquel a medida que se incrementa la concentración de iones ferrosos en el baño electrolítico. El modelo propuesto se basa en la competencia que se genera sobre la superficie catódica entre los iones FeOH^+ y NiOH^+ , y permite cuantificar el efecto de este fenómeno sobre la velocidad de reducción de níquel.

Aravinda et al. (2001) realizaron un estudio de ciclovoltametría en medio sulfato ferroso y sulfato de níquel, y proponen la presencia de la especie FeOH^+ como intermedia en la electrodeposición de hierro. La codeposición anómala de Fe frente a Ni la postulan en base a una mayor velocidad en la transferencia de carga en la reducción de la especie FeOH^+ frente a la especie NiOH^+ , coincidiendo con la teoría de Hessami et al.

En otro modelo, Romankiw (1987) postula que siempre existirá una cierta proporción de iones férricos en el electrolito, y que la baja solubilidad de los iones Fe(III) puede dar lugar a la formación de “adsorbatos” de hidróxido férrico que finalmente se depositan de manera preferente al níquel. En esta misma línea de hipótesis, Frederic et al. (1990), proponen que se crea una barrera de hidróxido férrico que es una capa adicional que dificulta el transporte de níquel desde el electrolito hasta la superficie del cátodo.

Utilizando el mismo tipo de celda que Romankiw, Ji et al. (1995) realizaron medidas superficiales de pH sobre el cátodo en la electrodeposición de cloruro de níquel, confirmando la subida de pH en relación al seno del electrolito, llegando a precipitar Ni(OH)_2 a elevadas densidades de corriente. Estos investigadores también demostraron que la formación de hidróxidos se puede corregir adicionando ácido bórico.

Deligianni et al. (1993) desarrollaron un procedimiento para medir el pH in situ sobre la superficie del cátodo, obteniendo un pH alrededor de 5,0 para un electrolito que tenía un pH de 2,0. Este valor es bastante menor al obtenido por Dahms y Croll, pero coincide en el efecto de subida de pH superficial en el cátodo. La teoría de Deligianni et al. es que se forma una disolución tampón sobre el cátodo que tiene una gran influencia en la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni y sugieren que la formación de hidróxido de níquel a valores bajos de pH (entre 2 y 4) puede ser la causa de una menor velocidad de electrodeposición de este metal frente al hierro.

Gadad et al. (1998), trabajando en medio cloruro, proponen un mecanismo de codeposición de Fe-Ni similar al de Dahms y Croll (1964), pero suponiendo que se forman los hidróxidos de estos metales en el electrolito en lugar de estar adsorbidos sobre el cátodo como sugieren Hessami y Tobias (1989, 1990, 1993). Esto se basa en los resultados de su modelo que predice un pH sobre el electrodo no superior a 3,2, bastante lejos del requerido para la precipitación de los hidróxidos de hierro(II) y níquel (alrededor de 6,6). Este trabajo se basó en el estudio de la incorporación de oxígeno al

depósito catódico, que según ellos es debido a moléculas de hidróxidos que quedan retenidas en la aleación Fe-Ni. Observaron que un aumento en la proporción de Fe(II) en el baño hace bajar el contenido de oxígeno de la aleación depositada debido a los iones Fe(III) que siempre acompañan a los iones ferrosos y que provocan un efecto búfer. Este mismo comportamiento se vio al añadir ácido bórico, que compleja el níquel e inhibe la formación de hidróxidos, como también sugirieron Ji et al. (1995).

Por otro lado, hay autores que después de realizar intensivos trabajos (Vaes et al., 1999, 2000, 2002) ponen en duda la teoría de formación de hidróxidos sobre la superficie catódica debido a la baja cinética de hidrólisis que presentan los iones de hierro y níquel. Otros investigadores (Krause et al., 1997) han encontrado que el pH en la superficie del cátodo es bastante más bajo que el que predicen los modelos anteriores y postulan que la presencia de FeOH^+ y NiOH^+ es insignificante, poniendo en entredicho la validez del mecanismo de formación de hidróxidos.

2.3.2.2. Mecanismo de doble adsorción

El trabajo realizado por Biallozor y Lieder (1984,1985) con disoluciones de cloruros de hierro y níquel confirma el fenómeno de codeposición anómala de hierro, pero mantienen que el comportamiento en medio cloruro es diferente del medio sulfato (usado por Dahms y Croll, 1964), y proponen un mecanismo catalítico que incluye las siguientes etapas:

1. Formación de una primera capa fina de Ni sobre el cátodo, por ser éste el elemento más noble.
2. Adsorción inmediata de moléculas de agua sobre el níquel debido a su elevada actividad y gran superficie disponible, dando lugar a iones adsorbidos Ni(OH)^+ .
3. Deposición preferente de Fe(II) frente a Ni(II) para ocupar los sitios activos sobre la capa inicial de níquel, lo que confirma sus datos experimentales al obtener una mayor proporción de hierro en el depósito cuando se trabaja a potenciales catódicos más negativos.

El trabajo anterior fue en cierta manera precursor para la teoría desarrollada por Matlosz en 1993, que es el referente principal del mecanismo de doble adsorción. Esta teoría demuestra la importancia que tiene la adsorción competitiva de los iones hierro y níquel como parámetro de control de la velocidad de electro-reducción de ambos iones, y propone un tipo de mecanismo diferente para la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni, asumiendo que ocurre en dos etapas y con formación iones adsorbidos (ad-iones) intermedios, según las reacciones:



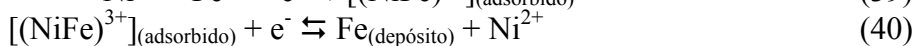
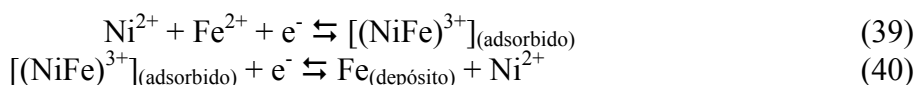
Este modelo establece que la adsorción de hierro es más favorable que la de níquel y cubre una mayor superficie catódica, inhibiendo de esa forma la electrodeposición de este último. Matlosz concluye que el efecto del pH superficial y su variación con el potencial no justifican la deposición preferente del hierro, mientras que variaciones de pH en el seno del electrolito sí que modifican la composición de la aleación depositada.

Baker et al. (1997) realizaron un estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica sobre la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni, obteniendo resultados que soportan el mecanismo de doble adsorción de Matlosz.

Krauser et al. (1997) proponen simplificar el modelo de Matlosz en electrolitos con baja proporción de hierro frente al contenido de níquel, suponiendo que las especies electroactivas son Ni^{2+} y Fe^{2+} , pero no sugieren ningún efecto que pueda explicar la inhibición de electrodeposición de níquel frente al hierro, por lo que su utilidad es bastante limitada.

Sasaki et al. (1998) observaron en sus experimentos de electrodeposición de aleaciones Fe-Ni en medio sulfato que existían dos etapas diferentes controlantes de la reacción electroquímica, y que este comportamiento se podía explicar en base al modelo de doble adsorción. También comprobaron experimentalmente el fenómeno de co-deposición preferente del hierro, es decir, que mientras la velocidad de electrodeposición del metal más noble (Ni) no varía respecto a su comportamiento individual, el metal menos noble (Fe) se favorece cuando se encuentra en presencia de níquel.

Zech et al. (1998, 1999) encontraron que se produce un efecto catalítico en la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni, de forma que la presencia de níquel acelera la electrodeposición de hierro, mientras que el hierro inhibe la electroreducción de níquel. Además de las reacciones propuestas por Matlosz et al., Zech et al. añaden otras reacciones a su modelo:



Se observa que el metal más noble (Ni) promueve la formación de una especie mixta Fe-Ni intermedia que se adsorbe sobre el cátodo, y a continuación la especie menos noble (Fe) se reduce por un efecto catalítico. Al mismo tiempo se explica la inhibición de la electrodeposición de níquel debido al bloqueo superficial que produce la adsorción de la especie intermedia mencionada. Fahidy (2000) confirma en baños de sulfatos de Fe-Ni y Co-Ni la teoría de formación de especies metálicas mixtas adsorbidas que existen temporalmente como complejos electroquímicamente activos.

2.3.2.3. Etapa controlante

El mecanismo de electrodeposición de Fe, Ni y sus aleaciones ha sido estudiado por Ghorbani (2002) y Afshar et al. (2002) en medio cloruro, realizando para ello medidas amperimétricas (basadas en densidad de corriente) para una serie de potenciales en el intervalo de -0,65 V a -0,90 V (respecto al electrodo de calomelanos) y viendo su variación con el tiempo; es decir, midieron el cambio en el sobrepotencial de electrodeposición de ambos metales con el tiempo aplicando diferentes potenciales al electrodo, siendo de destacar los resultados siguientes:

- Las curvas registradas para los metales individuales Fe, Ni, y sus aleaciones Fe-Ni tienen un pico máximo inicial, seguido de una caída pronunciada y una posterior estabilización. Por otro lado, como cabría esperar, la densidad de corriente aumenta a medida que se incrementa el potencial aplicado.

- Los resultados de las curvas de voltametría cíclica muestran claramente que la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni incluye dos pasos, nucleación y crecimiento, y que la difusión de los cationes hacia el cátodo es la etapa controlante que limita la velocidad de deposición en esta reacción electroquímica.
- Los coeficientes de difusión fueron calculados para ambos metales, obteniendo valores de $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Ni y $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Fe, en concordancia con la presencia de ácido bórico en el medio.
- El tiempo de nucleación inicial del depósito disminuye a medida que aumenta el potencial, con picos más pronunciados en las curvas.
- Se determinó la formación de núcleos cristalinos para disoluciones individuales de estos metales, resultando que el níquel presenta un número de puntos de nucleación entre 200 y 500 veces superior al hierro. Mientras que en electrolitos conteniendo ambos metales, con una proporción 1:1 de hierro y níquel se obtiene un número de puntos de nucleación 50 veces inferior al del hierro, una nucleación instantánea, y un crecimiento cristalino en tres dimensiones. Los resultados anteriores indican que la presencia de hierro inhibe la electrodeposición de níquel al bajar notablemente el número de puntos de nucleación. Por otro lado, se estudió la velocidad de crecimiento cristalino, obteniendo una mayor velocidad para el hierro frente al níquel, confirmando así el efecto de co-deposición favorable del hierro, e indicando que a medida que aumente la proporción de Fe/Ni en el electrolito el hierro tendrá nucleación y crecimiento cristalino preferente frente al níquel.

2.4. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y MORFOLÓGICAS DE LOS DEPÓSITOS DE HIERRO Y NÍQUEL

En todo proceso de electrodeposición de metales el conocimiento y control de las características físicas y morfológicas del depósito catódico es un parámetro de gran importancia, ya que producir depósitos planos, suaves y con buenas propiedades de desplazado implica una operación mucho más fácil y de menor coste. Este parámetro es aún más relevante cuando se trata de depositar aleaciones metálicas por las dificultades añadidas que este proceso implica debido a las tensiones residuales en la formación (nucleación) y crecimiento cristalino, las posibles deformaciones o crecimiento irregular o dendrítico del depósito que pueden originar cortocircuitos y pérdidas de eficacia de corriente, etc. Todos estos aspectos se analizan y se discuten a continuación.

2.4.1. Efecto de los aditivos

Desde muy antiguo (Pyrene Company Limited, 1944) se conoce la dificultad de obtener depósitos de Fe-Ni suaves debido al riesgo de formación de óxidos de hierro sobre el cátodo y a la evolución de burbujas de hidrógeno, etc., que terminan produciendo craqueo, rotura y rugosidad en el depósito metálico. También, desde los primeros intentos de obtener dichas aleaciones de Fe-Ni se comprobó que la adición de ciertos aditivos humectantes para reducir la tensión superficial no mejoraba los resultados tal y como suele ocurrir en otras muchas aleaciones, de ahí que este proceso electrolítico requiera unas consideraciones especiales.

Por su relación con el proceso de electroplatinado de níquel, uno de los primeros aditivos empleados ha sido el ácido bórico. Horkans (1979) ha demostrado que la adición de ácido bórico a un baño de sulfatos de hierro y níquel mejora la eficacia de la corriente, mientras que la composición del depósito depende de otros parámetros operativos como la densidad de corriente, la temperatura, etc. Asimismo, Gangasingh et al. (1991) también estudiaron el efecto de la adición de ácido bórico al baño electrolítico, y entre otros resultados encontraron que la densidad de corriente no tiene una influencia notable sobre la composición de la aleación Fe-Ni obtenida.

Por otra parte, Popov et al. (1993, 1994) demostraron que la adición de pequeñas cantidades de aditivos orgánicos, como sacarina o ácido bórico, hace que éstos se depositen sobre el cátodo, reduciendo la superficie disponible para la electrodeposición de hierro y níquel. Este efecto polariza la superficie catódica sin que varíe la concentración de iones en sus proximidades. El resultado es que se mejora la reducción de la especie Ni(OH)^+ y baja la proporción de hierro en la aleación producida, corrigiéndose de esta forma el efecto de la codeposición anómala preferente del hierro frente al níquel.

Harris et al. (1999) investigaron los efectos de la adición de aminas orgánicas a baños electrolíticos de Fe-Ni y demostraron que se podía reducir la concentración de hierro en la aleación producida desde el 50% hasta el 25% utilizando diferentes cantidades de aminas. Además este efecto es más significativo si se tiene en cuenta que operaron a pH próximo a 5, lo que favorece la presencia de iones Fe(OH)^+ en las proximidades del cátodo. En resumen, estos trabajos demostraron que las aminas reducen la proporción de hierro en el depósito tanto en baños de sulfatos como de cloruros, y en un intervalo de densidad de corriente que va desde 70 a 250 A/m². Por otro lado, Aravinda et al. (2001) también probaron diferentes etilaminas para mejorar la obtención de aleaciones Fe-Ni en medio sulfato, y encontraron los mejores resultados empleando aminas terciarias.

Otros trabajos de Harris et al. (1996) mostraron efectos contrapuestos al adicionar ácido tartárico al baño. Por un lado, el ácido tartárico evita la hidrólisis (incremento de pH) y la formación de especies Fe(OH)^+ en las proximidades del cátodo, lo que afectaría negativamente a la electroreducción de hierro. Pero por otro lado, parece que se forma el complejo de bi-tartrato de hierro sobre el cátodo, lo que a su vez limita la electroreducción de Ni(OH)^+ . En definitiva, ambos efectos se contrarrestan y la composición del depósito es bastante parecida a la relación Fe-Ni que se tiene en el electrolito, demostrando de esta forma que es posible controlar la composición de la aleación electrodepositada.

El trabajo de Costa (1997) es importante porque incluye el estudio detallado de varios aditivos en medio cloruro y sulfato y sus efectos sobre el depósito catódico, siendo de destacar los resultados siguientes:

- El ácido bórico parece eliminar el fenómeno de formación de la película de hidróxidos de hierro sobre la superficie del cátodo, favoreciendo la electrodeposición de níquel y rebajando el contenido de hierro en el depósito. Este resultado difiere del obtenido por Yin et al. (1996, 1997) que concluyeron que el ácido bórico actúa como un agente surfactante que favorece la electroreducción de hierro frente al níquel. Una posible explicación para esta discrepancia está en la forma en que se realizaron los

ensayos; Costa trabajó en celda rectangular y sin agitación del electrolito, mientras que Yin et al. usaron un electrodo de disco rotatorio con velocidad variable. Quiere decirse que la agitación del electrolito y los fenómenos de transporte de materia asociados tienen una influencia notable en la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni, independientemente de los aditivos usados.

- Los depósitos obtenidos en medio sulfato con adición de ácido cítrico contienen la mayor proporción de hierro y al mismo tiempo la eficacia de corriente más baja. Esto se explica por la formación de complejos de Fe(II) y Ni(II) con citrato, siendo más estable el complejo de níquel, de ahí que su electroreducción sea menos favorable. En medio cloruro se observó el efecto contrario, obteniéndose depósitos con una mayor proporción de níquel y coloreándose el electrolito debido a la formación de iones Fe(III). Al ser mucho más estable el complejo citrato-Fe(III) parece ser que en medio cloruro se favorece la oxidación del ión ferroso.
- Los resultados alcanzados con ácido L-ascórbico como aditivo son similares al ácido cítrico cuando se trabaja en medio sulfato, es decir, la formación de depósitos con elevado contenido de hierro. En medio cloruro, sin embargo, la presencia de este aditivo no parece influir en la composición del depósito.

Myung (2001) estudió el efecto del potencial y de la concentración del electrolito sobre la composición del depósito obtenido en soluciones individuales de sulfato de níquel y de hierro(II), con ácido bórico y sulfato de sodio como aditivos, trabajando a pH 3. Comprobó que el níquel empieza a electrodeponerse a un potencial de -1,0 V (frente a electrodo de cloruro de plata), con eficacia catódica próxima al 80%, mientras que el hierro comienza a -1,15 V. En disolución equimolar de hierro y níquel se obtienen depósitos con 63% Fe a un potencial de -1,0 V, lo que pone de manifiesto el fenómeno de codeposición anómala. Trabajando en una relación molar Ni/Fe en el baño de 20, se obtiene un depósito enriquecido en níquel. Como conclusión de su trabajo se ve que es posible controlar la composición de una aleación electrodepositada de Fe-Ni variando la composición del electrolito en cuanto a metales y con la presencia de aditivos.

Ghorbani (2002) y Afshar et al. (2002) investigaron los efectos de agentes complejantes como el citrato sódico y ácido glicólico sobre la cinética de electrodeposición de Fe-Ni. Todos los ensayos se realizaron en medio cloruro usando una celda con tres electrodos y sin agitación. La concentración de hierro se mantuvo fija en 0,01 mol/l, mientras que la de níquel varió entre 0,01 y 0,05 mol/l. Se pueden destacar los resultados siguientes:

- En electrolitos con una relación Ni/Fe igual a 1, la velocidad de electrodeposición de níquel es menor que la de hierro, lo que pone de manifiesto una vez más el fenómeno de codeposición anómala del metal menos noble; este efecto disminuye a medida que se aumenta la relación Ni/Fe en el electrolito, así como con la adición de ácido glicólico y citrato sódico.
- Todos los voltagramas muestran un solo pico de reducción con una caída de corriente que se corresponde con un proceso electrolítico controlado por difusión. La corriente limitante de difusión se incrementa con la adición de ácido glicólico, ya que éste disminuye la formación de la capa de hidróxidos sobre la superficie del cátodo y aumenta al mismo tiempo los puntos de nucleación disponibles, es decir, este aditivo suprime el efecto de codeposición anómala y preferente del hierro.

Los investigadores Chu y Wan (1992) estudiaron los efectos de diferentes aditivos sobre la electrodeposición de hierro en polvo, y esa experiencia ha permitido a Chu (2003)

estudiar la electrodeposición y polarización de aleaciones Fe-Ni en forma de polvo en un baño 0,1 M de sulfato ferroso y sulfato de níquel, 1,7 M sulfato amónico y usando ácido oxálico y ácido cítrico como aditivos. Trabajando a una densidad de corriente de 900 A/m^2 , y encontró que un aumento de la temperatura de 50°C a 70°C hace subir la eficacia de corriente del 55% al 75%. Por otro lado, comprobó que los aditivos provocan un incremento en la polarización catódica que disminuye ligeramente la eficacia de corriente debido a su efecto complejante sobre los iones Fe y Ni.

Además de los aditivos mencionados, también se emplean aditivos en forma de partículas sólidas para mejorar las propiedades de la aleación Fe-Ni. Xiaochun et al. (2003) estudiaron la electrodeposición de aleaciones $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, tipo Permalloy, en medio sulfato con aditivos de ácido cítrico y sacarina, pero añadiendo además partículas de nitruro de silicio, para tener una proporción de este compuesto del 2-3% en la aleación Ni-Fe. Se demuestra que la microdureza del depósito aumenta entre el 20 y el 30%, dependiendo de la dosis de nitruro de silicio agregado al electrolito.

2.4.2. Morfología y composición del depósito

Recientemente, se está prestando gran atención a esta línea de trabajo por las interesantes propiedades mecánicas y magnéticas que presentan las aleaciones Fe-Ni (Cheung et al., 1995; Aravinda et al., 1999; Leith et al., 1999). Los dos tipos de cristales, cúbico centrado en las caras (fcc) y cúbico centrado en el cuerpo (bcc), se pueden obtener por técnicas electrolíticas, si bien se ha puesto de manifiesto que los depósitos tipo “bcc” generan mayores tensiones internas que producen fisuras y fracturas de las aleaciones (Czerwinski, 1996, 1997, 1998). Estas tensiones pueden reducirse usando ciertos aditivos (Oniciu et al., 1991), aunque también se ha comprobado que los aditivos son fuentes de impurezas en los depósitos en forma de carbón o azufre residuales, etc., (El-Sherik, 1995).

Los trabajos experimentales de varios autores establecen que la composición del depósito de la aleación de hierro-níquel, el tamaño de grano y otras propiedades estructurales están principalmente relacionados con la composición del electrolito (Bielinski et al., 1979). Siguiendo esa idea, Baker et al. (1999) desarrollaron un modelo en estado estacionario que relaciona la velocidad de electrodeposición con la adsorción preferencial de los iones Fe^{2+} frente a los de Ni^{2+} , consiguiendo una buena predicción entre la composición del electrolito y la del depósito obtenido. Sin embargo, hay otros autores que postulan que la composición y morfología de las aleaciones depositadas están más influenciadas por las condiciones experimentales en que se realiza la electrolisis (Costa, 1997 y Li et al., 2003). Por ejemplo, un incremento en la relación Ni/Fe en el electrolito produce una disminución del contenido del hierro en el depósito y aumenta el tamaño de grano, según investigaciones de Cheung et al. (1995).

En su trabajo sobre la producción por electrodeposición de pequeños resortes para microcomponentes fabricados en aleaciones Fe-Ni, Menon et al. (1996) se marcaron como objetivo conseguir un contenido de níquel del 80% (aleación tipo Permalloy). El baño electrolítico contenía ácido tartárico para favorecer la electrodeposición de níquel, mientras que el electrolito era una mezcla de sulfamato de níquel, cloruro ferroso y cloruro sódico. La composición del depósito obtenido fue variable dependiendo de diversos factores como pH, temperatura, y densidad de corriente. Además, encontraron que a medida que pasan los días, va disminuyendo la proporción de hierro en el baño

debido a la precipitación de hierro, al mismo tiempo que la proporción de níquel en el depósito sube desde un 60% en el primer día hasta el 86% en el día noveno. Otra observación interesante que destaca Williams (2004) en este tipo de baños es la presencia de películas de óxido de níquel, Ni(OH)_2 , en el depósito junto con níquel y hierro, produciéndose este efecto a bajas densidades de corriente con potenciales aplicados inferiores a -1.0 V; de esta forma se obtuvo un depósito de la siguiente composición: 32% Fe, 45% Ni, 22% Oxígeno. Este tipo de microresorte es fácilmente magnetizable y presenta muy buenas propiedades mecánicas.

Costa (1997) realizó un estudio de laboratorio detallado sobre electrodeposición de aleaciones Fe-Ni usando ambos electrolitos, disoluciones de sulfatos y de cloruros, conteniendo 0,5 mol/l de níquel, 0,01 mol/l de hierro y pH 2-3. El ánodo empleado era de níquel y el cátodo de acero inoxidable; trabajó a temperatura ambiente, y con una densidad de corriente en el intervalo de 50 a 200 A/m^2 . Los resultados obtenidos muestran claramente la codeposición anómala y favorable del hierro frente al níquel, ya que con un contenido de hierro en el electrolito del 2% se obtienen depósitos con un porcentaje de hierro que oscila entre 3 y 20%. No obstante, este efecto es menos marcado en medio cloruro que en medio sulfato, probablemente debido a que los iones cloruros reducen la tendencia a la formación de la capa de hidróxidos de hierro sobre la superficie catódica. Por otro lado, un pH bajo aumenta la proporción de hierro en el depósito debido posiblemente a que una mayor evolución de hidrógeno favorece la formación puntual de hidróxidos sobre el cátodo.

La electrodeposición de aleaciones Fe-Ni en medio cloruro realizada por Ghorbani (2002) y Afshar et al. (2002) usando citrato sódico y ácido glicólico como aditivos muestra que los granos formados inicialmente crecen todos simultáneamente y sin dirección preferente, lo que da lugar a un crecimiento del depósito hemisférico, rugoso y tridimensional, pero la presencia de estos aditivos reduce el tamaño de grano y suaviza notablemente la textura del depósito. El análisis de rayos X del depósito exhibe una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, fcc, con una orientación preferente (111) para aleaciones con contenido de níquel superior al 60%.

En la fabricación de microcomponentes por técnicas LIGA de electromoldeo las aleaciones Fe-Ni han sido ampliamente utilizadas debido a sus buenas propiedades mecánicas, excelente calidad estructural, alta resistencia a la corrosión, y otras propiedades físicas destacables, como su baja expansión térmica y elevada permeabilidad magnética. Ou et al. (2003) demuestran que varias aleaciones de alta resistencia como Permalloy (80% Ni), invar (36% Ni) y de otras composiciones pueden producirse por electroconformado, y que existe una clara relación entre los parámetros electrolíticos y las propiedades mecánicas y las características superficiales del depósito microcristalino, así como el tamaño de grano. El estudio de difracción por rayos X realizado por Ou et al. (2003) sobre el depósito de Fe-Ni con alto contenido de níquel muestra una cristalografía cúbica centrada en las caras, con orientación preferente (111) y una orientación secundaria (200), cuya intensidad en el difractograma va disminuyendo a medida que sube la densidad de corriente de 200 a 800 A/m^2 , que coincide con el incremento del porcentaje de hierro en el depósito. Esto sugiere que a medida que sube el contenido de hierro se incrementa la formación de cristales cúbicos centrados en el cuerpo. Este mismo efecto lo confirman Cheung et al. (1995), Aravinda y Mayanna (1999) y Leith et al. (1999), habiendo obtenido soluciones sólidas

(aleaciones) con dos tipos de estructuras cristalinas, cúbica centrada en las caras, y cúbica centrada en el cuerpo, dependiendo del contenido de hierro.

McCrea et al. (2003) han realizado un estudio detallado de electrodeposición de nanocristales de Fe-Ni proponiendo aplicaciones interesantes para los materiales obtenidos que pueden tener cualquier forma como películas planas, microtubos, y componentes micro-mecánicos en general. Han encontrado que variando las condiciones del baño electrolítico (composición del electrolito, aditivos, pH, densidad de corriente, etc.) es posible controlar el tamaño de grano y la textura cristalográfica del depósito. El baño experimental contenía sales de hierro (II) y de níquel, una solución tampón, un agente complejante y aditivos para refinar el tamaño de grano; como cátodos emplearon acero al carbono AISI1010 y titanio, y utilizaron una electrolisis controlada por técnica pulsante. El análisis estructural de la sección del corte realizado a distintos depósitos obtenidos en esas condiciones experimentales, con un grosor que va desde varios micrometros a más de un milímetro, muestra que el tamaño de grano se mantiene constante desde el momento inicial de la electrolisis. Justamente lo contrario ocurre en una electrolisis convencional, donde normalmente el tamaño de grano crece a medida que aumenta el espesor del depósito. Los difractogramas de rayos X para distintos tipos de depósitos muestran una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, bcc, con bajos contenidos de níquel (con máxima intensidad en el plano (211)), mientras que con elevados porcentajes de níquel se obtiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, fcc, con intensidad máxima en los planos (111) y (200). Este mismo efecto lo confirman Kim et al. (2005) usando como aditivo sacarina. En depósitos con una composición entre el 10% y el 40% de níquel existe mezcla de ambas formaciones cristalinas.

Li y Ebrahimi (2002, 2003) obtuvieron depósitos nanocrystalinos de aleaciones de Fe-Ni de composición variable entre el 4% y el 70% de hierro mediante electrodeposición en baños de diferente formulación y usando un electrodo giratorio a 500 rpm. El espesor del depósito fue de 20 a 50 μm . El baño estaba compuesto de sulfamato de níquel 1,2 M, ácido bórico 0,5 M y 2 g/l de ácido L-ascórbico como aditivo para refinar el depósito; el hierro se adicionó en forma de sulfato ferroso o cloruro ferroso y en diferentes proporciones Ni/Fe (de 10 a 500); el pH se fijó en 2. Las conclusiones más relevantes de este trabajo son:

- Una relación Ni/Fe igual a 8 da lugar a un depósito de una composición prácticamente invar ($\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{69}$); sin embargo, con una relación Ni/Fe similar pero en un electrolito de sulfato de níquel y de hierro Cheung et al. (1995) obtuvieron un depósito de composición $\text{Ni}_{72}\text{Fe}_{28}$. Estos resultados contradictorios pueden explicarse por las condiciones operativas utilizadas en cada caso, por ejemplo, diferente electrolito, pH, densidad de corriente, temperatura, etc. La velocidad de giro del electrodo tiene una influencia notable sobre la composición del depósito, confirmando los datos de Leith et al. (1999) en baños de sulfamatos y cloruros.
- La concentración de hierro en la aleación depositada aumenta a medida que se incrementa la velocidad de giro del electrodo, lo que puede atribuirse a una reducción en el espesor de la capa de difusión como indican Koryta et al. (1970).
- Un aumento en el pH del electrolito incrementa la proporción de Fe en el depósito, lo que está en contradicción con los resultados de Costa (1997), que realizó los ensayos sin agitación del electrolito. Una vez más se pone de manifiesto la importancia que tiene el método operativo en la electrodeposición de aleaciones Ni-Fe.

- El tamaño de los granos depositados aumenta sustancialmente en aleaciones con un contenido de hierro inferior al 20%, coincidiendo con los datos obtenidos por Cheung et al. (1995).
- Las aleaciones Ni-Fe cristalizan en forma de red cúbica centrada en las caras (fcc) hasta una proporción de hierro del 70%. Por encima de este valor se produce una transición y existe una mezcla de cristales fcc y bcc (cúbica centrada en el cuerpo). Este cambio en la estructura cristalina conlleva una disminución en el tamaño del grano de los cristales, lo que también se obtuvo en el trabajo de Osaka et al. (1999) para aleaciones de Co-Ni-Fe.
- El radio atómico de la red cristalina fcc se calculó en base a la separación interplanar de los difractogramas de rayos X, obteniendo los siguientes datos en función del contenido de hierro en la aleación depositada, que son ligeramente más bajos que los descritos por Leith et al. (1998, 1999). Los datos del difractograma y las propiedades del depósito se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Datos de los difractogramas y propiedades del depósito

r (Angstrom)	Fe, %	Ni, %	Tamaño de grano (nm)
3,52	5	95	52
3,53	10	90	20
3,56	40	60	12
3,57	60	40	11

- La tensión residual en la aleación Ni-Fe electrodepositada se pone de manifiesto en la distorsión de la red cristalina, teniendo un radio ligeramente mayor en la dirección del plano de nucleación de los cristales (tensión de elongación), y menor en la dirección de crecimiento de dichos cristales (tensión de compresión). La formación de defectos cristalinos como huecos en la red, dislocaciones de planos, etc., contribuyen también a aumentar la tensión en la red cristalina.
- Cuando el contenido de hierro en los depósitos supera el 70%, la tensión interna puede provocar craqueo y fisuras en los mismos. El modelo de crecimiento y desarrollo de las fisuras depende de diversos factores, como el sustrato catódico, el contenido de hierro y la estructura cristalina. Por tanto, este efecto es más notable cuanto mayor proporción de cristales en la forma bcc existe en la aleación.

Chu (2003) estudió la electrodeposición de Fe-Ni en forma de polvo en medio sulfato, trabajando a 900 A/m^2 , y comprobó que un incremento en la temperatura de 50 a 70°C aumenta el tamaño de los granos depositados de 5 a $10 \mu\text{m}$ gracias a la disminución del sobrepotencial catódico y al aumento en la movilidad iónica. El análisis de difracción de rayos X del polvo de hierro-níquel muestra una estructura cúbica centrada en las caras y unos parámetros cristalinos bastante parecidos al mineral tetrataenita que se encuentra en los meteoritos (Goldstein et al., 1998).

Un trabajo reciente de Cooper et al. (2005) sobre obtención por electroplatinado de películas Fe-Ni de elevado momento magnético concluye que se produce el cambio de fase fcc a bcc de forma rápida en el intervalo de 61-67% Fe, mientras que en la electrolisis convencional el intervalo donde coexisten ambas fases es más amplio, 65-

80% Fe. Estos investigadores también indican un aumento de la proporción de hierro en el depósito cuando la densidad de corriente aumenta en el intervalo de 40 a 100 A/m².

En un estudio de superposición de onda alterna sobre corriente continua directa, Sheshadri et al. (1980) encontraron que la composición del depósito Fe-Ni depende del ratio entre las ondas de corriente aplicadas, así como de su amplitud, frecuencia y forma. Otros trabajos de este autor junto con Srimathi et al. (1981, 1982, 1984) demuestra la posibilidad y el interés de producir depósitos Fe-Ni con determinadas propiedades magnéticas útiles para la fabricación de equipos electrónicos y ordenadores utilizando la técnica de electrodeposición mencionada.

El efecto del tipo de corriente aplicada a la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni en un baño de sulfatos con tartrato como aditivo, incluyendo corriente constante, inversa, pulsante y una onda sinusoidal de corriente alterna superpuesta sobre la corriente continua fue estudiado por Maksimovic y Djokic (1987,1988, 1989) obteniendo una variación en la composición del depósito dependiendo del potencial y del tipo de corriente aplicada, así como diferencias importantes en el desprendimiento de hidrógeno, y concluyeron que la corriente pulsante no tiene un efecto significativo en la composición del depósito. Estudios similares de Grimmett et al. (1988, 1990) concluye que un incremento en la frecuencia del pulso de corriente disminuye el efecto de codeposición anómala del hierro, siendo el intervalo más favorable entre 100 y 300 Hz. También Tsay et al. (2002) demostraron en su trabajo experimental que es posible corregir el efecto de codeposición anómala de hierro y conseguir un depósito con una relación Fe/Ni similar al electrolito empleando una combinación adecuado de corriente directa y pulsante en disoluciones de cloruros, trabajando a pH 2,8. Kockar et al. (2004) estudiaron el efecto de diversos tipos de ondas a potencial constante sobre la formación de depósitos Fe-Ni, encontrando que las propiedades magnéticas de las aleaciones varían en función del uso de ondas continuas o pulsantes.

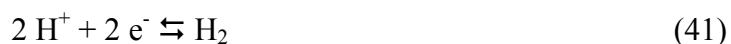
Tabakovic et al. (2003) observaron que la aplicación de un campo magnético paralelo al cátodo hace variar la composición del depósito de Fe-Ni, rebajando un 4% el contenido de hierro, además de influir sobre las propiedades magnéticas, la estructura cristalina, morfología, textura y tensión de las películas electrodepositadas.

2.4.3. La formación de hidrógeno

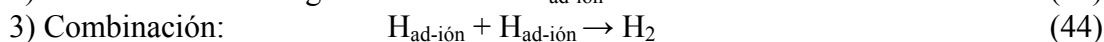
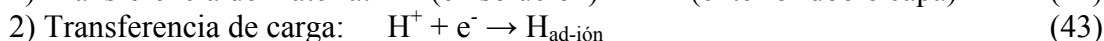
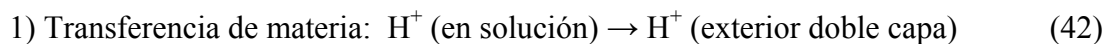
La eficacia de corriente en la electrodeposición de hierro y sus aleaciones está normalmente limitada por la evolución de hidrógeno como reacción parasitaria, lo que es más notorio debido al efecto catalítico que puede inducir el depósito de Fe, de Ni y sus aleaciones.

La formación de hidrógeno no sólo reduce la eficacia de corriente, sino que también afecta la cinética de electrodeposición de los metales (y por tanto, también influye sobre la composición del depósito) al variar el pH sobre la superficie del cátodo y producirse la formación de películas de hidróxidos que como se ha discutido afecta el mecanismo de las diferentes etapas que conforman esta reacción electroquímica (Zech et al., 2000).

La reacción global de formación de hidrógeno en medio ácido es:



que a su vez se compone de varias etapas de reacciones elementales:



De todas estas etapas, la de transferencia de carga es la que presenta la mayor barrera de energía (Hine, 1985), siendo por tanto la etapa controlante de este proceso electroquímico, y además pone de manifiesto la gran importancia que tiene el sustrato catódico (material constructivo, propiedades físicas, etc.) en la formación de hidrógeno.

Para muchas reacciones electroquímicas, entre ellas la formación de hidrógeno, la cinética de la transferencia de carga se ajusta a la ecuación de Butler Volmer:

$$I = I_0 * \{ \exp(xnF\eta/RT) - \exp[-(1-x)nF\eta/RT] \} \quad (45)$$

siendo:

I= densidad de corriente

I_0 = densidad de corriente intercambiada en el par oxidación-reducción en equilibrio

x= coeficiente de transferencia de carga o fracción de carga transferida

n= número de electrones transferidos por molécula

F= constante de Faraday

η = sobrepotencial de electrodo, equivalente a la desviación respecto al equilibrio: $E-E_e$

R= constante de los gases

T= temperatura absoluta

En el caso de que sólo una de las reacciones (de oxidación o de reducción) sea importante, como es en este caso la reducción de protones, y para sobrepotenciales inferiores a -70 mV, la ecuación anterior se simplifica:

$$I = - I_0 * \exp[-(1-x)nF\eta/RT] \quad (46)$$

que también puede expresarse como:

$$-\eta = [RT/(1-x)nF] * [\ln(-I) - \ln(I_0)] = a + b * \log(-I) \quad (47)$$

para una temperatura de 25 °C y un coeficiente de transferencia $x=0,5$, se tiene que:

$$-\eta = 0,120 * [\log(-I) - \log(I_0)] \quad (48)$$

donde el símbolo menos para η e I indica que es una reacción catódica.

La ecuación anterior se conoce como ecuación de Tafel (1905). Está claro que la corriente I aumenta exponencialmente respecto al sobrepotencial η , con un incremento de diez veces en la corriente I por cada 120 mV de aumento en el sobrepotencial.

La densidad de corriente de intercambio, I_0 , se puede obtener mediante interpolación en la gráfica que representa η frente a $\log I$, en el punto $\eta=0$. Este parámetro es muy

importante en la reacción de formación de hidrógeno, depende de diversos factores como el material del cátodo, la composición del electrolito y de condiciones operativas tales como la temperatura, etc. En la tabla 11 se presenta la pendiente de Tafel y el valor de I_0 obtenido con diversos metales a 25 °C.

Tabla 11. Datos de la pendiente de Tafel para distintos materiales

Material Cátodo	Medio	Pendiente Tafel	I_0 , A/m ²
Pt	0,5 N H ₂ SO ₄	30	3.0
Ag	1,0 N H ₂ SO ₄	110	0.02
	1,0 N HCl	132	1.9
Fe	1,0 N H ₂ SO ₄	118	0.02
	0,5 N HCl	135	0.07
	0,01 N HCl	125	0.005
Ni	1,0 N HCl	113	0.04
Zn	1,0 N H ₂ SO ₄	120	10 ⁻⁷

Se observa que I_0 presenta valores elevados en metales nobles como Pt y Ag donde la reacción se produce con suma facilidad. En el caso de Fe y Ni hay evolución de hidrógeno porque estos metales son catalíticamente activos para la formación de hidrógeno, mientras que otros metales, como es el caso del cinc, presentan valores muy bajos de I_0 por ser inactivos.

En definitiva, tanto los metales Fe y Ni como sus aleaciones pueden catalizar la formación de hidrógeno en electrolitos ácidos, de ahí que éste sea un factor muy importante a tener en cuenta en el desarrollo de la investigación experimental que se plantea.

2.4.4. Propiedades físicas de los depósitos de hierro y níquel

Entre las propiedades físicas más relevantes que presentan las aleaciones Fe-Ni electrodepositadas están: la tensión residual, la dureza, la ductilidad, la adherencia y el brillo. Dichas propiedades son especialmente interesantes en electroplatinado, donde la capa de protección debe cumplir unas normas muy exigentes, ya que existe el riesgo no sólo de que pierda sus propiedades funcionales, sino de producirse corrosión intergranular debido al craqueo superficial, etc.

En cambio, cuando el objetivo es obtener placas catódicas para ser recicladas a fábricas de aceros inoxidable o de aceros especiales, como es el caso de esta tesis doctoral, los parámetros de mayor interés son dos:

- la tensión residual, con objeto de controlar posibles fracturas en el depósito, y
- la adherencia, para saber la facilidad de desplazado de las aleaciones depositadas

En la obtención de aleaciones por técnicas pirometalúrgicas es posible aliviar las tensiones acumuladas en el interior de los materiales mediante distintos tratamientos térmicos, pero esto no es posible en la electrodeposición de metales, ya que el depósito catódico va creciendo paulatinamente en un ciclo que suele oscilar entre 24 y 72 horas,

y debe asegurarse que durante todo el ciclo no se producen crecimientos anormales, dendríticos o deformaciones que originen cortocircuitos y pérdidas de eficacia de corriente.

Puede entenderse que la obtención de depósitos con superficies planas y suaves es un parámetro crítico en todo proceso electrolítico, pero es aún mucho más importante en el caso de la electrodeposición de aleaciones, donde la posibilidad de generarse tensiones cristalinas es obviamente mayor.

Existen varios métodos para controlar las tensiones residuales en los depósitos catódicos metálicos, siendo el más común el empleo de aditivos humectantes, surfactantes o complejantes (Oniciu et al. 1991), así como ajustar los parámetros operativos (temperatura, densidad de corriente, composición del electrolito, etc.) a los requerimientos específicos de cada aplicación. No obstante, a veces hay limitaciones para el empleo de aditivos en el baño electrolítico debido al efecto que tales reactivos pueden provocar en las propiedades fisicoquímicas de la lejía que una vez regenerada electrolíticamente se recicla para el grabado químico. En el caso que nos ocupa en este trabajo tenemos esa limitación, por lo que no se puede emplear ningún tipo de aditivo.

Se ha discutido anteriormente que las aleaciones Fe-Ni con estructura cúbica centrada en el cuerpo presentan una máxima tensión interna cuando el contenido de níquel se encuentra por debajo del 20% (Petrovic, 2001). Sin embargo, las aleaciones policristalinas de tipo cúbica centrada en las caras tienen una tensión interna que es independiente del contenido de níquel (Brandes, 1983; Metals Handbook, 1990).

Existen diferentes métodos y equipos para medir y controlar la tensión generada en un depósito catódico, y pueden ser de tipo mecánico, óptico, eléctrico, hidráulico, etc. Hadian et al. (1999) han estudiado el estrés residual en la electrodeposición de películas de Fe-Ni aplicando una corriente continua convencional y pulsante en baños de sulfatos. Las medidas se realizaron empleando un tensiómetro de tipo dilatométrico capaz de medir tensiones de expansión y de compresión, siendo destacables los resultados siguientes:

- La tensión residual del depósito es mayor cuanto más alta es la proporción de hierro ($150-350 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$), lo que depende a su vez de otros factores como trabajar a alto pH, ya que esto favorece la electrodeposición del hierro frente al níquel; el aumento del espesor del depósito (es decir, del tiempo de operación) hace que los defectos cristalinos sean más notorios a medida que aumenta el grosor de la placa depositada; y finalmente, también depende de la naturaleza del sustrato catódico, ya que la aleación electrodepositada tiende a crecer en la misma red cristalina del sustrato, lo que puede originar distorsiones, deformaciones, etc.
- Se obtiene menor tensión residual cuando se aplica corriente pulsante (con períodos de marcha/paro) al favorecer cierto crecimiento cristalino, disminuyendo el efecto de la tensión entre límites cristalinos o bordes de grano.
- La microdureza del depósito es mayor en aquellos depósitos que tienen un porcentaje de hierro más elevado, oscilando entre 350 y 450 HV (la dureza de la aleación invar es 190 HV).
- El aumento en la densidad de corriente hace disminuir la tensión en el depósito, siendo más favorable cuando se aplica corriente pulsante.

- La eficacia catódica osciló entre el 60% y 80% para la corriente continua convencional y entre el 75 y el 95% para la corriente pulsante.
- La corriente pulsante aumenta la proporción de níquel en el depósito, lo que parece estar en contradicción con los resultados obtenidos por Maksimovic et al. (1988).

En un trabajo sobre electrodeposición de aleaciones Fe-Ni realizado por Nakamura et al. (2002) aplicando corriente continua convencional en electrolitos de sulfatos y de cloruros obtuvieron los siguientes resultados:

- La eficacia catódica osciló entre el 85 y el 95% en electrolitos de sulfatos y entre el 45 y el 65% en baños de cloruros.
- Por otro lado, la composición del depósito varía sustancialmente con la densidad de corriente aplicada, mientras que la tensión residual disminuye cuando se incrementa la densidad de corriente, lo que está en concordancia con los resultados de Hadian et al. (1999).
- La micro dureza del depósito con contenidos de níquel superior al 20% osciló entre 400 y 500 HV, siendo un poco superiores a los obtenidos por Hadian et al., debido a la estructura más compacta y al mayor grosor de estos depósitos.
- Pese a tener una elevada tensión residual, las aleaciones depositadas no llegaron a craquearse.

Myung et al. (2000) hicieron un estudio experimental sobre electrodeposición y propiedades físicas de películas de aleaciones Fe-Ni, siendo destacable que la resistencia a la corrosión depende de la composición del depósito y de su microestructura, presentando el mejor comportamiento las aleaciones 50/50 de hierro y níquel y de grano fino.

2.4.5. La aplicación LIGA

Esta aplicación de electrodeposición de aleaciones de hierro y níquel merece una breve mención debido al auge que está tomando en los últimos años y a su importancia para el futuro.

La palabra LIGA es un acrónimo de las palabras alemanas “litografía, electroconformado y moldeo”, y es una técnica que fue desarrollada en el Instituto de Energía Nuclear de Alemania en los años ochenta, siendo especialmente útil para la fabricación de microcomponentes y microsistemas electromecánicos en un tamaño que oscila entre decenas de micras y varios milímetros (Chen et al., 2000).

Las aleaciones Fe-Ni tipo invar son muy utilizadas en la fabricación de estos microsistemas debido a sus buenas propiedades físicas, resistencia a la corrosión, y prácticamente nulo coeficiente de dilatación (Griffiths, 2005).

Entre las numerosas aplicaciones de la técnica LIGA merece destacarse:

- Microequipos como microanalizadores por espectrofotometría, bioanalizadores, biosensores, equipos biomédicos, etc.
- Microcomponentes: motores, turbinas, resortes, mecanismos, etc.
- Industria electrónica y ordenadores: conectores, cabezas lectoras, microcircuitos, etc.

2.5. PROCESOS DE REGENERACIÓN DE LEJÍAS DE HIERRO Y DE NÍQUEL

Las lejías de cloruro férrico son muy utilizadas en el grabado químico y fotoquímico y en el decapado de superficies metálicas previas a su tratamiento químico o electroquímico. El objetivo principal de estos procesos es mantener constante y en un valor óptimo la capacidad oxidativa del baño, pero esto sólo es posible si se realiza una regeneración en continuo o una adición de reactivos frescos y purga del baño agotado. Hay varios parámetros operativos que sirven para controlar las propiedades del baño (Allen et al., 2004), como son: la densidad, la temperatura, la acidez, el potencial redox y el contenido de metales. De todos ellos, los más comunes son los parámetros físicos como la densidad, la temperatura y el potencial redox, que se miden con facilidad mediante sondas o electrodos, que se conectan con lazos de control automáticos.

La producción de lejías agotadas de ácido clorhídrico resultantes de la limpieza y preparación de superficies metálicas, como se hace por ejemplo previamente al proceso de galvanización o electrolgalvanización, contienen una elevada proporción de cloruro ferroso (18-27% FeCl_2) y ácido residual (1-4% HCl), (Moler, 1969).

Otra aplicación importante (aunque el uso de FeCl_3 ha disminuido en los últimos años) es la fabricación de circuitos impresos, donde se usan lejías tipo I, basadas en cloruro férrico, y otras de tipo II, basadas en cloruro férrico más cloruro cúprico, generándose los baños agotados (Adaikkalam et al., 2002) cuya composición química típica se recoge en la tabla 12.

Tabla 12. Composición típica de las lejías de cloruros de cobre y de hierro

Componente	Lejía I	Lejía II
Fe(III), g/l	60	15
Fe(II), g/l	90	95
Cu(II), g/l	35	90
pH	<2,0	<2,0

Oka et al. (1983) reivindican en su patente una lejía específica para la fabricación de máscaras de invar perforadas (orificios) para tubos catódicos que tiene la siguiente composición: HCl de 0,1 a 0,4 % en peso; Fe(II) más Ni inferior a 100 g/l; Fe(III) de 150 a 190 g/l. Esto equivale a una lejía con una densidad entre 1,45 y 1,55 kg/l, y proponen una temperatura de trabajo de 40 °C a 70 °C para garantizar la velocidad y profundidad de ataque óptimo sobre la placa de invar. Maynard et al. (1984) propone unas condiciones operativas más extremas para fabricar máscaras de invar con aberturas en lugar de orificios, empleando temperaturas superiores a 70 °C.

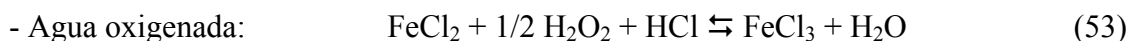
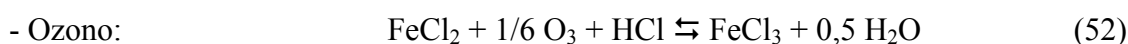
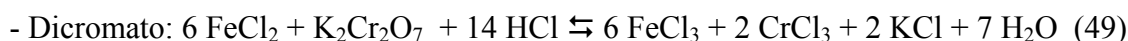
Estas lejías agotadas no tienen un uso práctico directo, por lo que la mayoría de las veces se consideran residuos tóxicos que necesitan ser neutralizados y producen lodos con metales pesados que se envían a vertedero. En algunas ocasiones, las lejías que contienen baja proporción de metales no férreos sirven de fuente para la fabricación de sales de cloruro férrico que son muy empleadas en la industria química y son especialmente útiles como floculantes o coagulantes en plantas de tratamiento de aguas.

Algunos investigadores (Heras et al., 1999; Dufour et al., 2001) proponen un tratamiento que permite la recuperación y valorización de metales como hierro, níquel y cromo contenidos en lejías agotadas (por ejemplo, procedentes del decapado de aceros inoxidables) empleando técnicas de precipitación selectiva y obteniendo subproductos comerciales de alto valor añadido o productos intermedios reciclables a la industria metalúrgica.

Podemos diferenciar dos tipos de procesos de regeneración de lejías de cloruro férrico, unos de tipo químico, y otros de tipo electroquímico, si bien en algunos casos se usan combinaciones de ambas técnicas.

2.5.1. Procesos de regeneración química

Uno de los primeros métodos de regeneración en continuo de lejías agotadas de cloruro férrico lo patentaron Quintrell et al. (1964) mediante el uso de agentes oxidantes como dicromato, permanganato, hipoclorito, agua oxigenada, ozono, dicromato, etc. junto con ácido clorhídrico o sulfúrico:

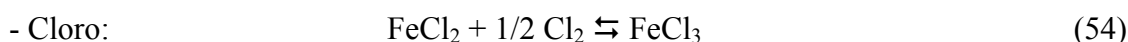


Evidentemente, algunas de las soluciones propuestas por Quintrell et al. (caso del dicromato) tuvieron una aplicación limitada debido a razones de tipo ambiental, ya que las normas de vertido se han ido haciendo más restrictivas con el tiempo.

Thomas propone en su patente de 1968 un método de regeneración de lejías producidas en la fabricación de placas de circuitos que incluye las siguientes etapas:

- Cementación de cobre con chatarra de hierro.
- Ajuste de pH mediante adición de HCl.
- Oxidación de cloruro ferroso a cloruro férrico con cloro.

Tanaka et al. (1984) son los primeros en patentar la regeneración de lejías conteniendo hierro y níquel procedentes de la fabricación de máscaras de invar mediante adición de cloro al baño agotado, según la reacción:



El concepto anterior lo amplían Fumio et al. (1987) en su patente que incluye una etapa de recuperación de níquel empleando polvo de hierro como cementante:

- Cementación de níquel con polvo de hierro.
- Control de pH mediante adición de HCl.

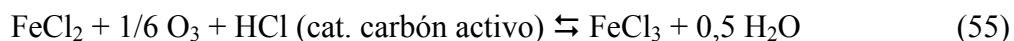
- Oxidación de cloruro ferroso a cloruro férrico con cloro.

Takamori et al. (1988) proponen un método similar al de Fumio et al., pero la cementación se realiza en un molino giratorio, con lo que se incrementa la conversión en la reducción de níquel teniendo al mismo tiempo un consumo de hierro más bajo.

El cloro gas que se usa frecuentemente para oxidar las lejías de cloruro ferroso a cloruro férrico requiere condiciones especiales y muy estrictas de seguridad para su transporte y manejo, por lo que normalmente sólo se recomienda su uso en lugares próximos a la fuente de generación de cloro.

Yasuhisa et al. (1984) desarrollaron dos patentes para el tratamiento específico de lejías férricas conteniendo níquel. En la primera patente proponen un método basado en la extracción líquido-líquido de níquel mediante un extractante tipo oximas similar a los utilizados para la extracción de cobre. En la segunda patente proponen un procedimiento más convencional, la precipitación selectiva de hierro mediante adición de hidróxido amónico, dejando el níquel en disolución, que se purga y se recupera separadamente. Los hidróxidos de hierro se redisuelven con ácido clorhídrico y se reciclan al baño. Puede entenderse que las patentes de Yasuhisa están más orientadas a la recuperación de níquel que a la regeneración del baño, de ahí que posiblemente esa sea una de las razones por las que este proceso no ha tenido aplicación industrial posterior.

Katsuyuki et al. (1987) proponen un método de regeneración de baños férricos conteniendo cloruros, sulfatos o nitratos mediante adición de ozono, teniendo como novedad el uso de un catalizador de carbón activo que permite una elevada conversión y un reducido consumo de ozono:



El carbón se regenera mediante aireación en columna, con lo que se puede usar de manera continua e indefinida.

También proponen un método de ozonización Kenzou et al. (1990), pero incorporan una etapa posterior de desaireación para eliminar las trazas de ozono, estabilizando así la lejía de cloruro férrico y asegurándose unas condiciones estables en el baño de grabado químico.

Para optimizar el proceso de ozonización, Koji (1992) propone utilizar un controlador de potencial redox que abre o cierra la inyección de ozono, trabajando en un intervalo que va desde 560 mV cuando se desea mantener alrededor de 5 g/l de Fe(II) en la lejía regenerada, hasta 1.100 mV para contenidos de Fe(II) inferiores a 5 g/l.

Lubert et al. (1993) proponen la regeneración de lejías de cloruro férrico empleando oxígeno gas, con la única novedad de realizarlo sobre un mezclador estático en línea, evitando el uso de torres de absorción o tanques cerrados, etc., que son equipos más complejos.

Katsuo (1996) ha desarrollado un método de regeneración de lejías de cloruro férrico usando agua oxigenada. Reivindica como novedad mezclar previamente el agua

oxigenada y el ácido clorhídrico, adicionando seguidamente esta mezcla al tanque que contiene la lejía agotada de cloruro ferroso. Dado que en estas condiciones la reacción es menos violenta y más controlable, se consigue disminuir el consumo de reactivos.

Además de las mencionadas anteriormente, existen numerosas aplicaciones industriales donde se generan importantes cantidades de lejías agotadas de cloruro férrico. Estas aplicaciones van ganando más relevancia cada día debido a la fabricación de nuevos materiales con propiedades especiales, nanocomponentes y microsistemas de uso en la industria electrónica e informática, telecomunicaciones, tecnologías aeroespaciales, construcción de satélites, etc. Allen (1986) identifica las siguientes aplicaciones:

- Mecanismo de la cabeza lectora de discos duros.
- Máscaras de metal para tubos catódicos.
- Circuitos impresos especiales para microprocesadores, etc.
- Objetos decorativos, como por ejemplo la fabricación de espadas toledanas.
- Fotoimpresión y fotoedición sobre soportes metálicos, etc.

Estas aplicaciones comienzan por la limpieza del metal y su recubrimiento con un material plástico que es fotosensible a la luz. Seguidamente se expone la pieza a luz ultravioleta que mantiene la forma o imagen fotográfica que se desea grabar sobre el metal. A continuación se pone en contacto con un reactivo químico que disuelve el plástico que no ha sido expuesto a la luz ultravioleta. La pieza está lista para el grabado químico, usando lejía de cloruro férrico que ataca y disuelve el área metálica que no está protegida por el plástico. El tiempo de exposición al ataque determina la profundidad y definición del dibujo sobre la placa metálica. De esta forma se graban todo tipo de motivos, placas impresas, etc.

Normalmente, estas factorías son pequeños talleres, por lo que no suelen regenerar en continuo las lejías agotadas, sino almacenarlas y entregarlas a un gestor autorizado que se encarga de su tratamiento.

Allen et al. (1999) resumen en la tabla 13 cuáles son los principales problemas de seguridad e higiene asociados a los distintos métodos de regeneración química.

Tabla 13. Aspectos de seguridad relacionados con el manejo de agentes de regeneración

Método de regeneración de la lejía	Aspectos de seguridad e higiene asociados a la regeneración
Cloro gas	Sustancia tóxica y difícil de manipular y transportar. Requiere ser almacenado para poderlo usar
Clorato sódico – HCl	Riesgo de vaporización y de fuego o explosión al contacto con sustancias orgánicas
Ozono – HCl	Sustancia tóxica y explosiva en concentraciones superiores al 20%. Se genera in situ, no se requiere almacenamiento

2.5.1.1. Procesos comerciales de regeneración química

Existen numerosos suministradores de equipos y procesos de regeneración química de lejías basadas en cloruro férrico o cloruro cúprico, y muchos de estos procesos los incluyen los propios fabricantes de máquinas de grabado químico usadas para la fabricación de circuitos impresos, que es la aplicación más importante desde el punto de vista industrial.

Como muestra representativa mencionaremos a uno de los fabricantes más importantes en este sector, CHEMCUT (2002). Esta firma comercializa equipos de regeneración de soluciones de grabado químico de dos tipos, cloruro cúprico y cloruro férrico. Las especificaciones de los equipos que comercializan se resumen en la tabla 14.

En estos equipos industriales, un sistema de control automatizado adiciona los reactivos de forma conveniente para fijar el potencial redox en el valor de consigna; asimismo, con un densímetro se mantiene constante la densidad del líquido, que es una forma indirecta de medir la concentración. Al mismo tiempo, el sistema extrae de forma automática el exceso de reactivo agotado.

Tabla 14. Características de los equipos industriales de regeneración

Item	Reactivo: Cloro	Reactivo: Clorato	Reactivo: Agua oxigenada
Capacidad: kg/h Cu	60	30	70
kg/h Fe	35	20	40
Consumo reactivo: kg/kg Cu	1.1	---	---
kg/kg Fe	1.9	---	---
Consumo HCl: kg/kg Cu	0,15	0,40	---
kg/kg Fe	0,02	0,70	0,30

A nivel nacional existen varios fabricantes de equipos modulares para fabricación de circuitos impresos, aplicaciones de fotograbado, mecanizado fotoquímico, etc., que llevan incorporado sus propios sistemas de regeneración química, control y purga del baño agotado, siendo los más importantes DEPELTRONIK (2005), LUMIPLAS (2005) y ATOTECH (2006).

2.5.2. Procesos de regeneración electrolítica

El empleo de métodos electroquímicos para la oxidación anódica de cloruro ferroso es una solución sencilla de aplicar, muy versátil y representa una solución definitiva al problema, de ahí que cada día vaya ganando más relevancia y aceptación.

Entre las ventajas que presentan los procesos electroquímicos están:

- No requieren el uso y manejo de reactivos químicos tóxicos.

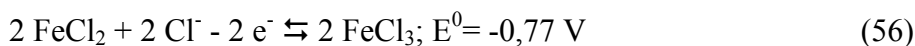
- Proceso modular y fácil de adaptar a distintas capacidades.
- Se pueden implementar próximo al lugar donde se genera la lejía agotada.
- Permiten una aplicación en línea y una regeneración en continuo.

En este trabajo de investigación se propone regenerar el decapante agotado de una planta de fotograbado de fabricación de máscaras de invar alimentando dicha disolución al compartimento anódico de una celda electrolítica. En la tabla 15 se muestran las características de la lejía agotada a tratar.

Tabla 15. Características de la lejía agotada

Corriente	T, °C	Fe(II), g/l	Fe(III), g/l	Ni, g/l	HCl, g/l
Lejía agotada	70	10-20	180-200	< 40	2-4

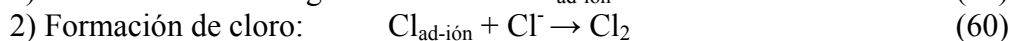
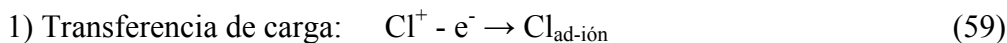
La reacción electroquímica que se desea tenga lugar en el ánodo es la siguiente:



Pero puede haber competencia de otras reacciones secundarias, como son:



El mecanismo que se ha confirmado experimentalmente como más probable para la evolución de cloro sobre electrodo de grafito (Hine, 1985) incluye dos etapas elementales, siendo controlante la etapa de formación de la molécula de cloro. Otros datos obtenidos muestran una pendiente de Tafel de 120 mV y un valor de I_0 para la reacción anódica de 15 A/m², es decir, muy favorable.



La comparación entre los potenciales estándar de oxidación muestra que la reacción de oxidación de ión ferroso a férrico es mucho más favorable que la formación de oxígeno o cloro. Por otro lado, la descomposición de agua es poco probable que ocurra debido al elevado potencial de la evolución de oxígeno sobre grafito, mientras que la formación de cloro tendrá lugar si se agota la presencia de iones ferrosos sobre la superficie anódica. En definitiva, el grafito se presenta como un material muy adecuado para esta aplicación.

2.5.2.1. Lejías de cloruros de hierro

El procedimiento de regeneración electrolítica de lejías de cloruro férrico procedente de baños de decapado de aceros que proponen Bindra et al. (1991) está orientado fundamentalmente a evitar la producción de cloro sobre el ánodo durante la etapa de oxidación de Fe(II) a Fe(III). Para ello, emplea diferentes tipos de ánodos, pero

manteniendo un objetivo, que el voltaje anódico no sobrepase el voltaje de evolución de cloro (-1,36 V frente a electrodo de calomelanos).

Los voltajes recomendados para cada tipo de ánodo ensayado se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Voltajes para cada tipo de ánodo

Ánodo	V (SCE)
DSA-Oxígeno	0,6-1,4
Ir-Pt sobre Titanio	0,6-1,1
Carbón vítreo	1,0-1,5
Grafito	0,8-1,2

El modelo de celda incluye una membrana de tipo aniónico permeable a los iones cloruros, habiendo ensayado las siguientes membranas comerciales: RAIPORE 1035, ESC 7001, IONAC, NEOSEPTA AFN-17 y AFN-32. Para esta misma aplicación, Bringmann (1991) ha desarrollado membranas aniónicas específicas que presentan un buen comportamiento y que tienen las siguientes características:

- Espesor: 0,05 a 0,5 mm.
- Material: poliéster, polietileno, cloruro de polivinilo.
- Grupo de intercambio iónico: haluro vinil-piridínico.

Trabajando a 30 °C y 800 A/m² en prototipos de celda de laboratorio de 100 cm² de superficie anódica, Bindra et al. (1991) consiguieron regenerar una disolución de cloruro férrico conteniendo 220 g/l de hierro total, dejando tan sólo 1 g/l de Fe(II).

Marconi et al. (1996) investigaron un método electroquímico a escala de laboratorio para la oxidación de cloruro ferroso a cloruro férrico en lejías de decapado, empleando un ánodo de fieltro de grafito y una membrana aniónica IONAC-MA3475 para separar los compartimentos anódico y catódico. La composición inicial del anolito fue 3,2 M FeCl₂ y 0,2 M HCl, consiguiendo la oxidación total de forma sencilla y con una eficacia de corriente próxima al 100%. Detectaron que se produce un pronunciado y súbito incremento en el potencial anódico, con evolución de cloro, una vez agotados los iones ferrosos. Este hecho confirma lo mencionado anteriormente.

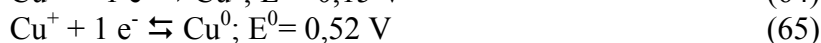
Glazunova et al. (2002) han patentado un proceso de regeneración electrolítica de baños agotados de cloruro férrico y ácido clorhídrico procedentes del decapado de aceros. Proponen un modelo de celda dividida por una membrana aniónica donde la lejía se alimenta en una proporción 1/3 al cátodo y al ánodo, respectivamente. El hierro se deposita como metal en el cátodo, mientras que el cloruro ferroso se oxida a férrico sobre el ánodo. El circuito se cierra con los iones cloruros que atraviesan la membrana del cátodo al ánodo. Si bien este modelo de celda es conceptualmente sencillo, desde el punto de vista operativo puede ser difícil de manejar debido a que la electrodeposición de hierro genera polvo y partículas o depósitos rugosos que pueden perforar la membrana, etc.

2.5.2.2. Lejías de cloruros de hierro y cobre

Una de las primeras patentes dedicadas a la regeneración de lejías de grabado químico utilizando cloruro férrico fue presentada por Douglas en 1968, que describe la aplicación al decapado de cobre según la reacción:



Cuando se alimenta la lejía agotada a una celda de electrolisis sin compartimentar las reacciones que compiten sobre el cátodo son las siguientes:



y sobre el ánodo:



El mayor inconveniente que presenta la regeneración de estas lejías es que se necesita la reducción de la gran mayoría del hierro férrico a ferroso antes de comenzar la electrodeposición de cobre (Adaikkalam, 2002).

En caso de no usarse ningún separador entre el ánodo y el cátodo se puede originar una elevada ineficacia de corriente en la reacción de reducción de hierro sobre el cátodo y posterior oxidación sobre el ánodo; para evitar este efecto negativo, Douglas propone extraer previamente el Fe(III) con un extractante orgánico basado en alcohol, aldehído o cetona, que se vaporiza posteriormente, se condensa y se recicla. Este sistema de extracción líquido-líquido requiere una elevada acidez (6N HCl) para favorecer la extracción de Fe(III) y altas concentraciones de metales, por lo que su aplicación es muy restrictiva y difícil de ajustarse a las necesidades de la planta de grabado químico, además de resultar una instalación compleja y costosa.

La patente de Garn et al. (1960) fue de las primeras y también precursora en el campo de la regeneración electrolítica, si bien su aplicación se restringe a lejías de cloruro cúprico, sin hierro. Se trata de un método y un equipo electrolítico para regeneración en continuo del baño, recuperando el cobre electrodepositado. El invento de Garn et al. consiste básicamente en el siguiente proceso:

- Un exceso de iones Cl^- en la lejía de grabado en forma de NaCl para estabilizar el ión cuproso, facilitando así el ataque químico:



- Cátodo de baja superficie y alta polarización que facilite la descomposición y subsiguiente electrodeposición del complejo cloro-cuproso (además de ión cúprico, que es más favorable desde el punto de vista termodinámico).

- Ánodo de mayor superficie para rápida oxidación de iones cuprosos a cúpricos, utilizando malla de platino. La relación superficie del ánodo a cátodo más favorable es entre 4 y 6.
- El cobre se deposita en forma de polvo por trabajar a alta densidad de corriente, por lo que Garn et al. proponen diversos tipos de cátodos de extracción: cinta continua, cilindro rotativo, etc.

Es de destacar que la elevada densidad de corriente en el cátodo facilita el desprendimiento de hidrógeno, lo que complica el funcionamiento de este equipo, así como una posible evolución de cloro y salida al ambiente al trabajar en celda sin compartimentar.

Beyer et al. (1974) proponen un sistema electrolítico para regenerar baños agotados de cloruro férrico procedentes del grabado de placas de circuitos impresos que intenta superar las limitaciones anteriores del equipo de Garn et al. (1960), como el uso de ánodos y cátodos de diferentes tamaños, etc., así como mejorar las prestaciones de la celda electrolítica patentada por Eisler (1956) basada en un cátodo compuesto de una banda de acero inoxidable que permite la extracción en continuo del cobre depositado, un ánodo de grafito, y la utilización de diafragmas porosos de PVC que presentan problemas de ensuciamiento, etc. El modelo de celda de Beyer no emplea ningún separador para evitar la reducción de Fe(III), sino que propone usar una elevada concentración de cloruros (11,5 M) adicionando cloruros que se suponen inertes como el cloruro de calcio o el de magnesio, etc. De esta forma, se persigue que en el ánodo la única reacción que tenga lugar sea la formación de cloro, que debe reaccionar de inmediato con los iones ferrosos, regenerando la lejía de cloruro férrico. Bayer et al. mencionan que no se detecta salida de cloro a la atmósfera, lo que es difícil de creer, salvo que la celda esté cerrada o cubierta y conectada a un extractor que succione el aire atmosférico, o bien se trabaje a temperaturas por debajo de 10 °C donde el cloro queda hidratado en la disolución. Por otro lado, es importante mencionar que en esta patente se reivindica el uso de grafito para el ánodo, lo que resulta extraño al tratarse de un material de uso generalizado.

En su patente, Steklik (1983) presenta un modelo de celda electrolítica sencilla, desarrollada a escala de laboratorio, para regenerar lejías de cloruro ferroso y cloruro de cobre, y que consiste en una celda compartimentada donde ánodo y cátodo están separados por una membrana iónica de fibra de vidrio. La lejía se alimenta en dos fracciones; una parte entra al compartimento catódico donde se deposita el cobre, mientras la otra parte va al compartimento anódico donde se oxida el Fe(II) a Fe(III) en contacto con el cloro que se produce in situ. En sus experimentos usaron cátodo de hierro y ánodo de grafito. Reivindican una densidad de corriente de trabajo de 2.000 a 6.000 A/m², por lo que sorprende que a densidades tan elevadas obtengan un depósito catódico de cobre o de hierro, ya que lo más probable es que se formen depósitos pulverulentos que se desprenden del cátodo. No mencionan otros detalles operativos como contenido de Fe(II) en la lejía regenerada, salida de cloro a la atmósfera, etc., que son muy importantes de tener en cuenta en estos desarrollos.

Slavik (1986) ha diseñado un tipo de celda de forma cilíndrica con separador para regenerar lejías de cloruro de cobre, pero presenta el inconveniente de que el proceso no es totalmente continuo, ya que debe abrirse cada cierto tiempo para descargar el cobre

electrodepositado. Por otro lado, sólo es aplicable a bajas capacidades de regeneración debido a la reducida superficie catódica disponible.

Naumov et al. (1986) proponen un procedimiento electroquímico de regeneración de lejías agotadas de cloruros de cobre y cloruro férrico, favoreciendo la reducción catódica del cobre y la oxidación de Fe(II) sobre el ánodo, trabajando en unas condiciones seguras que evitan la salida de cloro al exterior de la celda. El funcionamiento de la celda es como sigue:

- La lejía agotada se divide en dos corrientes. Una de ellas se alimenta al compartimento catódico con un movimiento laminar del fluido, mientras la otra corriente se alimenta al compartimento anódico con un movimiento turbulento.
- El ánodo está fabricado de fieltro de grafito poroso al cloro, de manera que cuando éste se forma reacciona inmediatamente con el cloruro ferroso presente en la disolución alimentada en régimen turbulento.
- Para favorecer la formación de un depósito de cobre compacto el cátodo de titanio se requiere adición de ciertos aditivos, de forma que la lejía agotada tiene la composición que se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Composición de la lejía agotada

Componente	g/l
CuCl ₂	150-350
FeCl ₃	20-200
FeCl ₂	10-50
KCl	100-250
HCl	20-60
Aditivos: Oxido de etileno Lignosulfonato	1-3

- Trabajando a 20 °C, 2.000 A/m² y unas condiciones hidrodinámicas correspondientes a un número de Reynold de 200 en el compartimento catódico y de 10.000 en el compartimento anódico obtuvieron una eficacia catódica del 70% en la electrodeposición de cobre, mientras que no se detectó salida de cloro al exterior. Cuando la temperatura sube a 40 °C la eficacia catódica disminuye al 60%, y si además se incrementa la densidad de corriente a 4000 A/m², la eficacia de corriente baja al 55%.

Bondarenko et al. (1993) han desarrollado un método para regenerar soluciones agotadas de cloruros de hierro y de cobre, y cierta proporción de ácido clorhídrico. El método incluye la electrodeposición de cobre sobre el cátodo de la celda electrolítica, trabajando a una densidad de corriente entre 800 y 1.000 A/m², y una temperatura de 20 a 40 °C, consiguiendo simultáneamente la oxidación de cloruro ferroso a cloruro férrico en el compartimento anódico. Para mejorar el funcionamiento y aumentar el grado de agitación se hace burbujear aire en la parte inferior del ánodo, evitándose así la formación de cloro. Su principal reivindicación es el uso de hidracina en un intervalo de 10-20 g por kilo de cobre depositado, obteniendo de esta forma una elevada eficacia de corriente.

Keiko (1995) propone una celda de regeneración en continuo que es bastante compleja, ya que combina electrolisis con electrodiálisis. Usa un ánodo poroso enfrentado al cátodo y separados por un diafragma. Obliga a pasar la lejía agotada a través del ánodo y por detrás de éste se instala otro cátodo separado por una membrana catiónica permeable a los iones Cu(II) ; de esta forma se regenera la lejía de cloruro férrico y al mismo tiempo se descarga de iones de cobre, manteniendo estable las propiedades del baño de grabado químico y la concentración de metales.

En una patente reciente Thiele et al. (2004) han desarrollado un modelo de celda para regenerar lejías conteniendo cloruros de hierro usadas en el decapado o grabado de materiales de cobre conteniendo además ácido clorhídrico. La celda se basa en el siguiente concepto:

- Una parte de la lejía agotada se alimenta al compartimento catódico de una celda dividida por una membrana catiónica o un diafragma de muy baja porosidad. El cobre se deposita sobre el cátodo manteniendo una composición en el catolito entre 5 y 50 g/l Cu.
- El anolito es una disolución con baja acidez de ácido sulfúrico donde se realiza electrolisis de agua con desprendimiento de oxígeno, y los protones producidos atraviesan la membrana hacia el cátodo, regenerando así el ácido clorhídrico.
- También se alimenta una pequeña cantidad de lejía al ánodo, produciéndose cloro en competencia con el oxígeno.
- Los gases anódicos conteniendo oxígeno y cierta proporción de cloro se colectan y se ponen en contacto con la lejía agotada, oxidando los iones Fe(II) a Fe(III)

El sistema de regeneración de Thiele et al. es interesante y práctico por la producción de ácido clorhídrico al mismo tiempo que se regenera la lejía de cloruro férrico y se deposita el cobre, pero resulta complejo de instalar y operar.

Masaaki et al. (1997) han desarrollado un modelo de celda electrolítica para tratar lejías agotadas, depositando los metales en forma de polvo y regenerando el baño de cloruro férrico sobre el ánodo. Las características más relevantes son las siguientes:

- El cátodo está construido de malla de titanio y está unido a un mecanismo de vibración para favorecer el desprendimiento de depósito metálico.
- El catolito se inyecta por el interior del cátodo y sale por unos orificios situados sobre su superficie. De esta forma se consigue una agitación muy eficaz.
- El anolito se inyecta a presión por la parte inferior de los ánodos y sale por la parte superior opuesta sin necesidad de aplicar vacío.
- Se probaron diferentes modelos de cátodos y sistemas de desprendimiento del metal depositado.
- La cámara anódica está aislada por un diafragma poroso fabricado de teflón.
- La celda también incluye un dispositivo para descarga del polvo metálico.

Aunque los inventores proponen el uso de esta celda para diversos tipos de lejías, su uso más específico es para depositar cobre en forma de polvo.

2.5.2.3. Lejías de cloruros de hierro y níquel

Ciertamente, existen pocas referencias de trabajos de investigación dedicados a la regeneración electrolítica de lejías de cloruros de hierro y níquel, siendo lo más destacable la información siguiente.

Yukio et al. (1992) desarrollaron un método de electrodiálisis con objeto de extraer y recuperar el níquel y regenerar al mismo tiempo el cloruro férrico. La celda de electrodiálisis se compone de un cátodo, un ánodo, y una serie de cámaras situadas entre estos electrodos y separadas por una membrana catiónica permeable selectivamente a los iones de níquel y a los protones. La lejía agotada se alimenta al ánodo donde se va oxidando el hierro ferroso a férrico, mientras los iones de níquel se van desplazando hacia el cátodo donde se mantiene en recirculación una disolución de ácido clorhídrico que se enriquece en níquel, y éste finalmente se deposita en forma de placa. Allen et al. (1996) han propuesto un concepto de celda de electrodiálisis parecido al de Yukio et al. pero con algunas variantes, como son:

- La membrana catiónica es permeable a iones de níquel y de hierro.
- El catolito se compone de una salmuera de cloruro de sodio o potasio, con cierta proporción de aditivos, como ácido bórico, hipofosfito sódico, etc.
- Se promueve la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni.

Los métodos anteriores basados en electrodiálisis presentan el inconveniente de ser complejos desde el punto de vista operativo, y además no se puede controlar la proporción de Fe y Ni que atraviesa la membrana, por lo que se puede llegar a desequilibrar la composición y propiedades del baño de grabado. Este último aspecto hace que estos procedimientos tengan pocas posibilidades de ser aplicados en instalaciones industriales.

Landau et al. (1995) reivindican en su patente un método electroquímico para la regeneración de soluciones agotadas de fotograbado químico conteniendo cloruros de hierro y níquel. El decapante se alimenta al ánodo, donde se produce la oxidación de los iones ferrosos a férrico. El cátodo está separado del ánodo por una membrana catiónica permeable a los iones Fe(III) y Ni(II), que migran hacia el cátodo, cerrando así el circuito eléctrico. En el cátodo se produce descomposición de agua, con liberación de hidrógeno y producción de OH⁻ que se combinan con los iones metálicos, precipitando hidróxidos de hierro y níquel. El catolito se recircula en continuo a través de un filtro donde se retienen los hidróxidos metálicos formados en la celda. Este método de regeneración parece sencillo, si bien presenta algunos inconvenientes importantes que dificultan su posible aplicación, por ejemplo:

- El manejo de sólidos pulverulentos que pueden ensuciar y taponar los conductos, cátodos y membranas, etc.
- La dificultad de controlar la proporción de Fe y Ni que atraviesan la membrana, lo que obligará a tener que adicionar cierta cantidad de reactivos químicos para mantener constante la composición del baño.
- La obtención de un subproducto de hidróxidos de Fe y Ni difícil de comercializar.

Masayoshi et al. (2000) proponen un procedimiento electroquímico de regeneración donde el decapante conteniendo hierro y níquel se trata en varias etapas sucesivas,

haciendo pasar el electrolito de una cámara a otra. Cada cámara contiene un cátodo y dos ánodos, separados por un diafragma. Ajustan la relación $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{total}}$ en la alimentación a la celda de tal forma que consiguen depositar una aleación Fe/Ni en la segunda cámara de composición adecuada cuando $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0,2$ to $0,5$, regenerando al mismo tiempo la solución de cloruro férrico sobre el ánodo. Es probable que Masayoshi y sus colegas tuvieran problemas para hacer que esa celda electrolítica funcionase de forma estable y manteniendo en balance la deposición de metales y la electro-regeneración simultánea de la lejía de cloruro férrico, por lo que en 2001 publican otra patente mejorando el diseño y proponiendo un nuevo proceso electroquímico:

- Primero se realiza la reducción del cloruro férrico en unas celdas cilíndricas, obteniendo una disolución 100% de cloruro ferroso.
- La disolución de cloruro ferroso pasa seguidamente a electrodepositar metales en una celda de diafragma.
- El cloruro férrico se regenera al mismo tiempo en el compartimento anódico de esta celda.
- Alimentando sólo FeCl_2 se controla más fácilmente la electrolisis y se evita que se produzcan reacciones parasitarias, etc.

Este mismo equipo de investigadores (Junichi et al., 2003) en una nueva invención propone integrar el proceso electroquímico en un solo equipo, presentando una celda electrolítica con un diseño especial de tres compartimentos separados por diafragmas.

- La clave está en el compartimento central donde hay instalados dos semi-electrodos; uno de ellos actúa como cátodo y cierra el circuito con una fuente de corriente continua con el primer compartimento de la celda donde va instalado un ánodo.
- El otro semi-electrodo funciona como ánodo y cierra el circuito con otra fuente de corriente con un electrodo (cátodo) situado en el tercer compartimento de la celda.
- La lejía agotada se alimenta al compartimento central, y lo que se consigue es que en esta celda se combinen dos efectos, electrodeposición y electrodiálisis, favoreciendo la migración de iones hacia el cátodo y hacia el ánodo, respectivamente.
- De esta forma unos metales se depositan en forma de placa, y simultáneamente se regenera el decapante de cloruro férrico.

La solución que proponen estos inventores puede ser eficaz, ya que se ha realizado un trabajo intenso durante varios años por lo que puede deducirse de sus patentes; sin embargo, no deja de ser un sistema electrolítico bastante complejo por lo que no es fácil que tenga aplicación industrial, donde se buscan sistemas eficientes y sencillos, que requieran mínima atención por parte de los usuarios.

2.5.2.4. Métodos combinados de regeneración

Mikami et al. (1995) proponen un método de regeneración electrolítica en continuo de baños conteniendo cloruros de cobre y de hierro. Este método incluye una celda compuesta de cátodo de titanio y ánodo DSA para la producción de cloro, estando separados por una membrana aniónica permeable a los cloruros. El baño agotado se alimenta al compartimento catódico, donde se deposita el cobre en forma de polvo; el catolito agotado se bombea al compartimento anódico donde se genera cloro. El cloro se extrae de la celda y se envía a una columna de absorción donde se hace reaccionar con

el baño agotado, regenerando de esta forma los cloruros de Fe(III) y de Cu(II). Para un correcto funcionamiento de este sistema Mikami et al. fijan que la concentración máxima de Fe(III) en el catolito sea inferior a 30 g/l. No hay duda de que este método es sencillo y eficiente desde un punto de vista conceptual; sin embargo, presenta graves inconvenientes operativos, ya que trabajar con cloro requiere unas condiciones de seguridad estrictas y una gran experiencia y dedicación. Es decir, es un método complicado que presenta ciertos riesgos, por lo que es difícil que tenga aplicación práctica en instalaciones de grabado o decapado químico debido a que requiere gran atención por parte del personal.

Tsutomu et al. (1999) desarrollaron un método de regeneración aplicable a lejías de cloruro férrico conteniendo cobre, níquel, etc. Emplean una celda electrolítica compartimentada mediante una membrana aniónica; la lejía se alimenta al cátodo y se reduce todo el hierro a Fe(II), evitando que haya electrodeposición. El circuito eléctrico se cierra con los cloruros que migran del cátodo al ánodo. El catolito pasa a continuación a dos etapas sucesivas de reducción o precipitación química; en la primera se separa el cobre y en la siguiente el níquel. La lejía de cloruro ferroso residual se envía al compartimento anódico de la celda, donde se regenera el cloruro férrico. Es un procedimiento conceptualmente sencillo, si bien se producen varios sólidos que hay que filtrar y recuperar, y además los hidróxidos o cementos metálicos suelen ser productos impuros de difícil valorización.

Un método de regeneración bastante interesante fue desarrollado por Masanori et al. (1999) para regenerar lejías de cloruro de hierro y níquel, que incluye las siguientes etapas:

- A la lejía agotada se añade polvo de hierro, cementando el níquel y reduciendo todo el hierro a la forma ferrosa. El cemento de níquel se separa y se recupera como subproducto.
- La disolución de cloruro ferroso se alimenta al compartimento catódico de una celda dividida por un diafragma poroso. El hierro se deposita en forma de polvo, se extrae por la parte inferior de la celda y se recicla a la etapa anterior para cementar el níquel.
- El catolito atraviesa el diafragma y pasa al compartimento anódico, donde se regenera a cloruro férrico.
- Hay una etapa final donde se agrega cloro gas para el ajuste fino del potencial de la lejía regenerada.

Este método requiere manipular el polvo de hierro electrodepositado, que suele ser de carácter irregular y de difícil manipulación. Por otro lado, la formación de hidrógeno es casi inevitable en la electrolisis de cloruro de hierro, de ahí que haya ineficacia eléctrica que obliga a emplear cloro gas, aunque sea en baja proporción. Es decir, este método no supone una solución definitiva al problema, por lo que estos mismos investigadores (Masanori, 2000) realizaron una modificación a su proceso consistente en lo siguiente:

- La lejía agotada se alimenta al compartimento anódico de la celda dividida por un diafragma poroso. Se oxida el hierro a Fe(III), y el anolito atraviesa el diafragma por sobrepresión hacia el cátodo. Akira (2000) realizó una modificación en esta celda,

permitiendo alimentar lejía agotada también en el compartimento catódico. Una parte importante de la corriente se consume debido al desprendimiento de cloro.

- El hierro se reduce a Fe(II) sobre el cátodo, pero sin depositar ningún metal.
- El catolito pasa a una etapa de cementación con polvo de hierro donde se separa el níquel.
- La disolución de cloruro ferroso se regenera a cloruro férrico poniéndola en contacto con el cloro formado en el ánodo.

Esta variante del proceso original es ventajosa porque permite trabajar a elevada densidad de corriente y evita además la electrodeposición de hierro en polvo, que es una operación bastante complicada, pero sigue sin cerrarse el balance de cloro, por lo que se tiene que agregar cierta cantidad de este gas, con los inconvenientes que esto conlleva.

Yoshikazu (2000) ha desarrollado un método y un equipo con funciones y capacidades múltiples, que incluye la regeneración electroquímica en una celda de diafragma, junto con la regeneración química mediante adición de agua oxigenada, y además oxidación con inyección de un gas como cloro, ozono, etc. El principal interés de esta patente está relacionado con la posibilidad de tratar lejías de decapado de diferente naturaleza (Fe, Cu, Ni, etc.) y composición, haciendo uso del método que mejor se adapte a cada caso particular. Sin embargo, al tener un carácter tan flexible, se describen pocos datos operativos o detalles técnicos del equipo.

2.5.2.5. Procesos comerciales electrolíticos

Uno de los sectores industriales donde más se ha desarrollado la regeneración electrolítica de lejías agotadas es en la fabricación de circuitos impresos por fotograbado químico, empleando disoluciones oxidantes de cloruro férrico y cúprico, principalmente, que se estabilizan en medio ácido o básico o mediante complejación, dependiendo de las aplicaciones específicas (USEPA, 1995).

Los métodos electroquímicos se utilizan frecuentemente en EEUU y Japón. Según datos de Kincaid et al. (1998) casi el 20% de los talleres de fabricación de circuitos impresos en EEUU declaraban usar métodos de regeneración electrolíticos, estando plenamente satisfechos de los resultados alcanzados en la gran mayoría de los casos. Es muy probable que ese porcentaje haya aumentado notablemente en los últimos años.

Lejías amoniacales

Los decapantes tipo alcalino, basados en cloruro amónico o sulfato amónico son los más utilizados, y se introdujeron a mediados de 1970 gracias a la facilidad de su regeneración, sustituyendo a los baños de tipo crómico-sulfúrico y de persulfatos (Chemcut, 2002).

Estas lejías se basan en el poder oxidante del ión cúprico complejoado con amoniaco, que es bastante mayor que cuando se emplea el ión cúprico sin complejar, trabajando en un intervalo de pH entre 8,0 y 8,5, y a una temperatura de 45-50 °C. El cobre sobrante de las placas impresas se disuelve según la reacción siguiente y se regenera mediante aireación y adición de amoniaco:





La velocidad de ataque de la placa de cobre es de las más elevadas en comparación con las otras lejías, entre 2.0 y 2.5 micrometros por minuto, si bien se trata de un sistema químico complejo que requiere un control más exhaustivo y un sistema de ventilación eficiente para evitar puntualmente el olor a amoníaco. El intervalo recomendado de cobre en el baño oscila entre 140 g/l y 165 g/l, y la concentración molar de cloruro amónico debe ser dos veces la concentración molar de cobre.

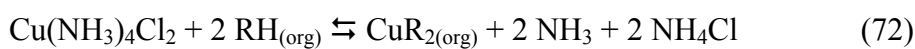
A continuación se describen los procesos comerciales más utilizados para regenerar las lejías amoniacaes agotadas.

➤ Sistema MECER

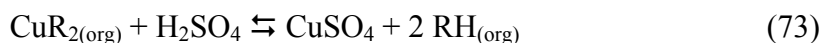
Este sistema funciona conectado a la línea de grabado químico y permite regenerar en continuo cloruro amónico y recuperar el cobre disuelto mediante un proceso de extracción líquido-líquido para cobre, seguido de una celda de electrolisis donde se depositan placas de cobre.

Las reacciones que se producen en las diferentes etapas son las siguientes:

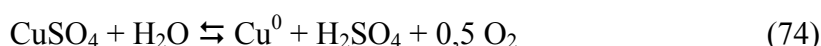
- Etapa de extracción con disolventes de cobre:



- Etapa de reextracción con electrolito (sulfúrico regenerado):



- Electrolisis de cobre:



Existen diferentes tamaños de unidades capaz de procesar desde 50 m³/año hasta 1500 m³/año, y son adaptables a las condiciones particulares de cada fabricante de circuitos impresos.

Las ventajas que se consiguen con este sistema de regeneración incluyen:

- No se requiere el almacenamiento y transporte de la lejía agotada hasta el gestor de residuos.
- El consumo de reactivos disminuye un 90%.
- Venta del cobre recuperado.
- Disminución de agua de lavado y vertidos.
- Recuperación del cobre en aguas de lavado en la etapa de extracción por solventes.

Mientras que los costes asociados son:

- Cátodos (almas) de cobre iniciales.
- Consumo de reactivos de proceso y electricidad, etc.
- Personal para manejo de la instalación.
- Depreciación de la instalación.

El balance económico entre la situación de no regeneración de lejía y la instalación de este sistema de regeneración en continuo es muy positivo, teniendo periodos de amortización inferiores a dos años.

➤ Sistema ELO-CHEM

Este sistema se aplica a la regeneración de baños de sulfato amónico, recuperando el cobre en circuito cerrado. Incluye dos etapas de proceso, por un lado, se regenera el decapante mediante inyección de aire y amoniaco gas, mientras que por otro lado se purga una parte del circuito y se envía directamente a electrolisis, depositándose el cobre en forma de placas.

Las ventajas del proceso son similares a las mencionadas anteriormente, pero sin embargo no permite recuperar el cobre de las aguas de lavado.

Se puede emplear en un amplio intervalo de volúmenes de lejía a regenerar, produciendo hasta 3,5 kg de cobre catódico por hora. En caso de necesitarse mayores producciones se pueden acoplar varias celdas electrolíticas en serie.

El coste de la instalación es menor que en el caso de baños de cloruro amónico porque no se necesita la instalación de extracción con disolventes de cobre, sin embargo, el tiempo de amortización es ligeramente superior porque el cobre recuperado y el ahorro en reactivos representan un menor valor económico.

Lejías de cloruro cúprico

Muchos fabricantes de placas de circuitos impresos utilizan este sistema de fotograbado cuando se necesitan diseñar circuitos finos o multicapas, si bien tiene una menor velocidad de ataque de la placa de cobre que los decapantes amoniacaes, entre 1.0 y 1.5 micrometros por minuto. Este sistema sustituyó en gran parte al cloruro férrico en la década de 1960 a 1970 debido a su facilidad para regenerarse en continuo y operar en condiciones más estables (Chemcut, 2002), pese a que las lejías basadas en cloruro férrico tienen una mayor capacidad de carga y una velocidad de ataque que es prácticamente el doble.

En comparación con el sistema amoniacal, las lejías cúpricas tienen un coste más bajo de producción y los baños son más sencillos de controlar, si bien presentan menor velocidad de ataque y menor definición en placas con circuitos impresos muy complejos. La reacción de la lejía decapante con la placa de cobre es:



y la mayor velocidad de ataque se consigue trabajando a pH inferior a 1, temperatura de 55 °C, y una concentración de cobre en el intervalo de 125 g/l a 175 g/l.

Los procesos comerciales más utilizados para regenerar este tipo de lejías se describen a continuación.

➤ Sistema FSL

Funciona en circuito cerrado, y permite regenerar en continuo el decapante y recuperar el cobre disuelto mediante electrolisis, produciendo cobre en polvo, por lo que los cátodos son permanentes y no removibles. El compartimento anódico está separado del compartimento catódico por una membrana permeable a los iones cloruros que pasan del cátodo al ánodo, cerrando así el circuito de corriente. Las ventajas que presenta este sistema son:

- No es necesario almacenamiento y transporte de la lejía agotada.
- El consumo de reactivos disminuye un 95%.
- Venta del cobre recuperado.
- Disminución de agua de lavado y vertidos.
- Se evita el transporte y manejo de oxidantes peligrosos como cloro, agua oxigenada, etc.
- Funcionamiento estable de la línea de fotograbado, mediante un control más ajustado de la temperatura, acidez, potencial de oxidación, etc., incrementando sustancialmente la productividad y calidad del producto final.

Mientras que los costes asociados son:

- Consumo de reactivos de proceso y electricidad, etc.
- Personal para manejo de la instalación.
- Depreciación de la instalación.

El módulo estándar de estas plantas produce 2 kg/h de cobre electrolítico, y se puede combinar varios módulos y adaptarse a los requerimientos del cliente.

Los datos económicos son variables dependiendo de la producción, localización, costes de los reactivos, etc., pero el balance final es bastante positivo, con períodos de amortización que oscilan entre 1,5 y 3,0 años.

Lejías mixtas de cloruro de cobre y cloruro amónico

El fotograbado doble basado en lejía amónica y de cloruro de cobre se utiliza en muchas fábricas donde se producen diferentes calidades y tipos de circuitos impresos, los de propiedades más comunes y otros que requieren un trazado de del circuito eléctrico mucho más complejo y preciso, como es el caso de las placas multicapas.

El sistema más utilizado en estos casos es el ARS (Reinhard, 1995) y permite tratar ambos tipos de lejías agotadas, amoniacales y cúpricas de forma conjunta, teniendo las ventajas propias de los dos sistemas cuando se usan individualmente, es decir, la capacidad de regenerar en continuo los baños de decapado, y la posibilidad de recuperar y valorizar el cobre resultante del ataque químico de las placas electrónicas.

Se requiere una capacidad de tratamiento elevada para poder rentabilizar una instalación compleja de este tipo, por lo que hasta ahora se ha empleado en grandes instalaciones

industriales; sin embargo, el suministrador está trabajando en el diseño de equipos más compactos que pudieran ser utilizables en instalaciones de tamaño medio.

Las ventajas que presenta este sistema de tratamiento de lejías complejas son:

- Se elimina el almacenamiento y transporte de la lejía agotada hasta el gestor de residuos.
- El decapante amoniacal se regenera para su reutilización in situ.
- El cobre se recupera por extracción con disolventes y se puede obtener en forma de cobre electrolítico o de sales de sulfato de cobre, dependiendo del mercado disponible, y consiguiendo así un mayor beneficio para la planta.
- El consumo de reactivos disminuye un 95%.
- La instalación es única y centralizada para tratar todas las lejías agotadas generadas en la factoría de fabricación de placas impresas, devolviendo a cada línea de fotograbado el tipo y calidad de reactivos que necesita. De esta forma se consigue una mayor eficacia en el proceso y ahorro en el coste de tratamiento.
- Disminución de agua de lavado y vertidos.
- Recuperación del cobre de las aguas de lavado.

Mientras que los costes asociados son variables, dependiendo del tipo de factoría, pero incluyen:

- Cátodos (almas) de cobre iniciales
- Consumo de reactivos de proceso y electricidad, etc.
- Personal para operar la instalación
- Depreciación de la instalación

Nuevamente, el resultado económico dependerá de la producción, localización, costes de los reactivos, mercado de los productos de cobre, etc., pero normalmente se consigue un tiempo de amortización inferior a 2 años.

2.6. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral es desarrollar un prototipo de celda electrolítica capaz de tratar en continuo lejías agotadas de cloruros de hierro y níquel, obteniendo placas catódicas de aleación invar para ser recicladas, y regenerando simultáneamente la disolución de cloruro férrico para ser reutilizada en la línea de grabado químico, podemos destacar las siguientes conclusiones relevantes del estudio bibliográfico y el análisis del estado de la ciencia y de la técnica realizado en este segundo capítulo:

- Ambos metales, hierro y níquel, tienen en común muchas peculiaridades y propiedades físico-químicas, y poseen un radio atómico muy similar que permite obtener soluciones sólidas Fe-Ni de cualquier composición. Todo ello hace factible la producción de aleaciones Fe-Ni por vía electrolítica.
- La electrodeposición de aleaciones Fe-Ni está condicionada por muchos factores de diversa naturaleza, siendo el más importante el efecto de la “codeposición anómala” preferente del hierro frente al níquel, pese a que el hierro es el metal menos noble. No obstante, muchos investigadores han demostrado que es posible producir

depósitos con una composición determinada (por ejemplo: invar, permalloy, etc.) controlando adecuadamente las condiciones de operación.

- En numerosas publicaciones de este campo científico se hace gran hincapié en el efecto beneficioso que tienen los aditivos sobre las prestaciones de la electrolisis, facilitando y mejorando la producción de aleaciones Fe-Ni de composición y morfología adecuadas. Desafortunadamente, el uso de aditivos, que es una herramienta tan útil e imprescindible en la mayoría de los procesos electrolíticos y de electroplatinado, no es aplicable en esta investigación porque dichos aditivos pueden modificar las propiedades de la lejía regenerada que se recicla a la planta de grabado químico, y hay riesgo de que interfiera en la productividad y calidad de las máscaras de invar. Debe tenerse en cuenta que este proceso de fabricación es sumamente sofisticado y requiere un control muy estricto, ya que las láminas metálicas de invar se mueve a una velocidad de 0,3 m/s bajo los inyectores que alimentan la disolución decapante de cloruro férrico.
- La etapa controlante en la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni es la difusión de los iones desde el seno del electrolito hasta la superficie del cátodo, lo que indica que habrá que dedicar especial atención al flujo de catolito (en relación con la agitación) en el diseño de la nueva celda electrolítica.
- La formación de hidrógeno es una reacción parasitaria sobre el cátodo que puede reducir la eficacia de corriente, provocar fracturas en el depósito e incrementar el consumo energético. Es otro de los parámetros a tener muy en cuenta, si bien su efecto negativo puede mitigarse si se combinan debidamente los siguientes factores: (i) elevada concentración de iones metálicos en el electrolito; (ii) suficiente agitación; (iii) densidad de corriente adecuada. De esta forma se asegura que siempre habrá suficiente concentración de iones metálicos para electro-reducirse sobre la superficie del cátodo, evitando que se produzca la descomposición electrolítica del agua.
- Se ha comprobado que en los trabajos publicados existe una enorme cantidad y variedad de datos operativos relacionados con la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni, la morfología y estructura cristalina, etc., pero es interesante destacar aquellos aspectos que serán de utilidad para el desarrollo que nos ocupa, como por ejemplo: (i) es posible trabajar a elevadas densidades de corriente (por encima de 1.000 A/m^2) y obtener alta eficacia catódica; (ii) mientras que el níquel es un metal que cristaliza en la forma cúbica centrada en las caras, fcc, el hierro puede hacerlo en dos formas cristalinas, cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo, bcc. Las aleaciones de invar obtenidas por electrodeposición pueden contener una sola estructura cristalina, fcc, o bien mezcla de las estructuras cristalinas fcc y bcc, dependiendo del contenido de hierro. Si bien existe cierta variabilidad, puede decirse que en depósitos con un contenido de hierro superior al 80% se obtiene mezclas de estructuras fcc y bcc, mientras que por debajo de ese valor predomina prácticamente la estructura fcc; (iii) la morfología de los depósitos de Fe-Ni se ve afectada por tensiones residuales, especialmente cuando co-existen más de una forma cristalina, pero queda demostrado que operando en determinadas condiciones se pueden obtener depósitos suaves y de buenas propiedades morfológicas; (iv) las formas cristalinas no condicionan otras prestaciones de la electrolisis, como la eficacia catódica o la composición de la aleación. En definitiva, en este trabajo se controlará

la morfología de los depósitos desde un punto de vista macroscópico y práctico, es decir, se tratará de producir depósitos suaves, sin craqueos ni dendritas que pudiesen provocar cortocircuitos entre los electrodos, y obtener al mismo tiempo elevada eficacia faradámica. La estructura cristalina no es relevante teniendo en cuenta que el destino de las chapas obtenidas sería el reciclado a un horno eléctrico.

- Hay numerosos trabajos relacionados con la regeneración por vía electroquímica de disoluciones de cloruro ferroso, existiendo además diversos procesos industriales en el área de las lejías utilizadas en la fabricación de circuitos impresos. Los datos disponibles indican que la oxidación anódica de hierro(II) a hierro(III) es un proceso sencillo y eficiente, habiendo diversos materiales susceptibles de ser empleados como ánodos, entre ellos DSA, grafito, ánodos platinizados, etc., presentando un buen comportamiento electroquímico y elevada eficacia. Todo esto hace prever que no se tendrán grandes dificultades en el diseño de la parte anódica de la nueva celda de electrolisis.
- Se menciona en muchos trabajos de regeneración de lejías de grabado químico por vía electrolítica (sobre todo de autores japoneses) el uso de diversos tipos de membranas aniónicas comerciales y de diafragmas. Los datos disponibles del trabajo con membranas pueden servir de referencias útiles; sin embargo, la experiencia con los diafragmas es bastante más compleja y la información disponible muy limitada porque suelen ser materiales adaptados a cada uso particular; es decir, no son productos disponibles comercialmente que tengan aplicación directa, por lo que el empleo de diafragmas va a requerir un estudio experimental detallado para encontrar el más adecuado y que presente las mejores prestaciones.
- Basándose en la amplia información bibliográfica revisada, puede concluirse que no se tiene referencia de ninguna aplicación o instalación existente dedicada a la regeneración en continuo de lejías de cloruros de hierro y níquel por vía electroquímica, lo que demuestra el carácter novedoso y el interés científico de este trabajo de investigación. Por otro lado, las publicaciones y patentes relativas al tratamiento y regeneración electrolítica de lejías de cloruros de hierro y níquel hacen referencia a procesos y celdas muy complejos que, normalmente, requieren la combinación de varias etapas o equipos para conseguir la regeneración del decapante. El objetivo de este proyecto es desarrollar un nuevo concepto integrado de celda electrolítica que sea capaz de tratar y regenerar las lejías de cloruros de hierro y níquel “en continuo y en un solo paso”, siendo éste uno de los aspectos más innovadores de la investigación que se presenta en esta tesis doctoral.
- Como conclusión general puede decirse que basándose en los fundamentos, el estado de la técnica y la información científica disponible, los objetivos planteados en esta tesis doctoral abordan el problema de la regeneración electrolítica de lejías agotadas de hierro y níquel con una perspectiva creativa, ambiciosa e innovadora, y que puede ser de utilidad y tener una futura aplicación comercial en caso de alcanzarse un desarrollo exitoso.



CAPÍTULO 3

TRABAJO EXPERIMENTAL DE LABORATORIO

En este capítulo se describe el trabajo experimental de desarrollo a escala de laboratorio del nuevo proceso electroquímico y de la nueva celda de electrolisis para la regeneración en continuo de lejías agotadas de cloruros de hierro y de níquel, recuperando estos metales en forma de aleación metálica fácil de reciclar, y evitando al mismo tiempo la generación de cualquier tipo de residuo.

El desarrollo de un reactor electroquímico (celda electrolítica) es normalmente una tarea muy compleja debido al elevado número de parámetros que influyen en su diseño y prestaciones, como son:

- El potencial de los electrodos, ánodo y cátodo, que controla el tipo de reacciones electroquímicas principales y secundarias y la velocidad de conversión o cinética del proceso, que a su vez depende de la densidad de corriente.
- El material de fabricación (deben ser buenos conductores y presentar elevada resistencia a la corrosión en el medio de reacción) y forma de los electrodos (placa, malla, fieltro, etc.) que determina su superficie específica y la densidad de corriente efectiva.
- Las propiedades del electrolito, entre ellas la conductividad, pH, temperatura, efectos quelatantes, presencia de impurezas, etc. Existen dos electrolitos, catolito y anolito, cuando los electrodos están compartimentados mediante un separador.
- La concentración y forma iónica de las especies electroactivas.
- El tipo de separador. Membranas y diafragmas. Influye en la migración selectiva de iones y en la transferencia de carga entre los electrodos, así como en la formación de determinados productos de reacción.
- La turbulencia hidrodinámica, que facilita la transferencia de materia y de carga entre los electrodos y el electrolito, y viene dada por la velocidad de flujo del electrolito, promotores y distribuidores de flujo, geometría de la celda, etc.
- El tipo y diseño de celda: abierta o cerrada, compartimentada o libre, monopolar o bipolar, forma de entrada/salida de electrolito, etc.
- El modo de extracción del depósito catódico y ciclo de electrodeposición, por ejemplo, cátodos desplazables o fijos, periodicidad de desplazado, etc.
- La presión de trabajo.

De todos los parámetros mencionados hay varios que son los más importantes en la electrodeposición de aleaciones de Fe/Ni y, por tanto, se les prestará una atención especial en este trabajo:

- Temperatura.
- Densidad de corriente.
- Agitación del electrolito.
- Composición del electrolito: Fe_{TOTAL} , relación $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe}_{\text{TOTAL}}]$ y Ni.
- Tiempo de electrodeposición.

En este grupo de variables hay algunas que vienen fijadas por condiciones de contorno debido a los requerimientos de la planta de fotograbado químico, ya que debe tenerse en cuenta que la lejía férrica regenerada se reciclará a dicha planta para fabricar máscaras de invar para tubos catódicos ajustadas a especificaciones de calidad muy estrictas. En la figura 14 se muestra un diagrama conceptual integrado del nuevo proceso electrolítico de regeneración y la planta de grabado químico. En estado estacionario, la

velocidad de ataque en kg/h de invar disuelto se iguala a los kg/h de metal electrodepositado en la celda electrolítica.

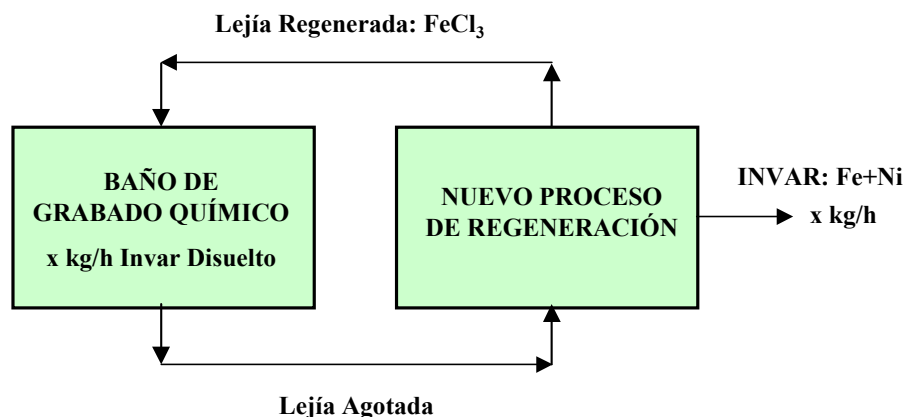


Figura 14. Integración del nuevo proceso electrolítico y la planta de grabado

Para garantizar el correcto funcionamiento del baño de grabado químico la temperatura de trabajo debe mantenerse a 70 °C, mientras que la composición de la lejía regenerada y de la lejía agotada se fijan conforme a la experiencia de las plantas comerciales de fabricación de máscaras (Oka et al., 1983; FSME, 2004), según se indica en la siguiente tabla.

Tabla 18. Composición y características de la lejía agotada y regenerada

	T, °C	[Fe(II)], g/l	Fe(III), g/l	Ni, g/l	HCl, g/l
Lejía Agotada	70	10-20	180-200	< 40	2-4
Lejía Regenerada	60-70	7-15	185-205	< 40	2-4

El poder oxidante de la lejía férrica depende principalmente de la concentración de Fe(III) y de la relación $[Fe(II)]/[Fe_{TOTAL}]$, lo que controla el potencial redox del medio. La concentración total de cloruros se mantiene en torno a 12 M, obteniéndose de esta forma una velocidad de ataque óptima y estable que produce aberturas de geometría prácticamente idéntica sobre toda la superficie de las máscaras de invar (Maynard et al., 1984).

Para los experimentos de electrolisis de laboratorio se ha seleccionado un tiempo de electrodeposición de 6 horas, ya que este período es suficiente para obtener información representativa de la evolución del proceso electroquímico y de la morfología de la aleación depositada, mientras que los ensayos de confirmación finales se realizarán trabajando 24 horas para dar mayor solidez a los resultados de laboratorio y sentar las bases para las pruebas posteriores en planta piloto.

El modelo e intensidad de agitación se elige basándose en la experiencia industrial de electrolisis de níquel en medio cloruro, con entrada de electrolito por el fondo y rebose por la parte superior de la cuba. La intensidad de agitación se controla variando la velocidad de paso del electrolito por el espacio interelectródico cátodo-ánodo para asegurar que la difusión iónica no sea la etapa controlante del proceso electroquímico.

Normalmente, en medio sulfato, con descomposición de agua sobre el ánodo y formación de oxígeno, un caudal de electrolito equivalente a un volumen de la cuba por cada hora (una renovación por hora), con flujo en régimen laminar, es suficiente para asegurar unas buenas prestaciones (Ishikawa et al. 1992); sin embargo, en medio cloruro, donde el ánodo está dentro de un marco cerrado, se requiere aumentar el caudal de catolito a varias renovaciones por hora.

Respecto a las características del electrolito, se seguirá el siguiente criterio en base a la información bibliográfica y a las condiciones de contorno antes mencionadas:

- CATOLITO. La concentración de Fe y Ni en el catolito agotado se mantendrá lo más elevada posible para favorecer las reacciones de electro-reducción de estos metales frente a la evolución de hidrógeno. La composición óptima del catolito se determinará en función de los datos experimentales. Se tratará de maximizar la eficacia de corriente al tiempo que se obtiene un depósito con buenas propiedades morfológicas.
- ANOLITO. La composición del anolito que entra y sale de la celda se tratará de aproximar a los valores indicados en la tabla 18 para cumplir los requerimientos de la planta de grabado químico.

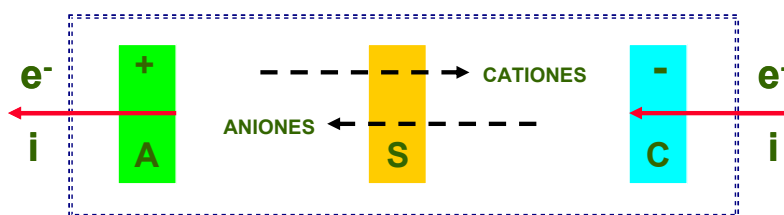
Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, puede concluirse que el estudio experimental se simplifica notablemente y se debe orientar preferentemente a la consecución de los siguientes objetivos:

- 1) Optimizar el sistema de electrolisis, incluyendo diseño y pruebas de selección de los electrodos y separadores, determinando finalmente las condiciones operativas que conducen a las mejores prestaciones de la celda electrolítica en su conjunto.
- 2) Minimizar el consumo energético (kWh/kg metal depositado), que se traduce a su vez en conseguir la máxima eficacia de corriente (faradámica) con el menor voltaje de celda.

Ambos objetivos están estrechamente interrelacionados, ya que el voltaje de celda depende de la naturaleza y el comportamiento de los electrodos, de las características del separador y del electrolito, etc., como se muestra en el esquema conceptual del proceso electrolítico (Figura 15) donde se representa la transferencia de carga a través de los electrodos (A=ánodo; C=cátodo), el separador (S) y el electrolito.

El voltaje de la celda es la sumatoria de los siguientes voltajes parciales:

- E_C^0 = Potencial estándar del cátodo.
- E_A^0 = Potencial estándar del ánodo.
- η_C = Sobrepotencial catódico, que es la diferencia entre el voltaje real del electrodo y el potencial estándar, $E^C - E_e^C$.
- η_A = Sobrepotencial anódico, que es la diferencia entre el voltaje real del electrodo y el potencial estándar, $E^A - E_e^A$.
- IR^C = Caída óhmica debido a la resistencia del cátodo.
- IR^A = Caída óhmica debido a la resistencia del ánodo.
- IR_E = Caída óhmica debido a la resistencia del electrolito.
- IR_S = Caída óhmica debido a la resistencia del separador.



$$E_{\text{celda}} = E_C^0 - E_A^0 - \eta_C - \eta_A - IR^C - IR^A - IR_E - IR_S$$

Figura 15. Voltajes parciales que influyen en el voltaje de celda

Estos potenciales eléctricos se pueden clasificar según su naturaleza en:

- Factores termodinámicos. Potenciales estándar de los electrodos, que dependen exclusivamente de las reacciones electroquímicas que tienen lugar.
- Factores cinéticos. Sobrepotenciales de los electrodos, que son función de la densidad de corriente, de la propia naturaleza (efectos catalíticos, mecanismos de reacción, etc.) de los electrodos y de la intensidad de agitación del electrolito.
- Factores geométricos y materiales. Caída óhmica en los electrodos, separador y electrolitos (catolito y anolito), dependiendo del tipo de material, tipo de separador, distancia entre ánodo y cátodo, etc.

3.1. PROGRAMA DE TRABAJO

El programa de trabajo que permitirá cumplir los objetivos señalados incluye los siguientes apartados:

1. Estudio de laboratorio detallado para conocer los fundamentos del proceso electroquímico, las variables principales y sus efectos, así como diseñar y probar la nueva celda electrolítica y sus componentes, estableciendo finalmente las condiciones operativas más favorables.
 - Ensayos iniciales. Consistente en una serie de ensayos cuyo fin es probar el concepto de electrodeposición de aleaciones de Fe-Ni aplicado a las lejías que son objeto de estudio.
 - Estudio y selección de separadores. Caracterización y pruebas de diferentes tipos separadores, membranas y diafragmas, seleccionando finalmente el que presente las mejores prestaciones.
 - Estudio y selección de ánodos. Pruebas de varios materiales anódicos y diferentes formas (superficie efectiva), determinando las condiciones operativas que eviten por completo la evolución de cloro y con el potencial de oxidación más bajo.

- Estudio y selección de cátodos. Pruebas de varios materiales catódicos determinando su efecto sobre la morfología y composición del depósito, así como las propiedades de desplacado, seleccionando finalmente el de menor coste operativo y con un mínimo potencial de reducción.
 - Estudio de variables de operación. Todo sistema electroquímico es de naturaleza compleja debido a la existencia de interfases de transferencia de carga y de materia que es propio de reacciones electródicas, así como a las reacciones electroquímicas que se producen simultáneamente y que compiten entre sí. El caso que nos ocupa es aún más complicado, si cabe, debido a la presencia de varios metales en disolución y con diferentes estados de oxidación, además de unas condiciones bastante restrictivas que vienen impuestas por la calidad de la lejía regenerada que debe cumplir estrictamente con las especificaciones de la planta de fotograbado químico; por ejemplo, no está permitido el uso de aditivos orgánicos que se utilizan comúnmente para suavizar los depósitos metálicos debido a que pueden influir negativamente en las propiedades físicas de la lejía regenerada. Por todo ello, no cabe duda de que este apartado requerirá un trabajo exhaustivo para poder conocer, controlar y optimizar el funcionamiento del proceso electroquímico en su conjunto.
2. Consolidación de los resultados anteriores realizando ensayos de electrolisis de 24 horas de duración.
- Ensayos de larga duración. Basándose en la información obtenida en los ensayos anteriores se realizarán ensayos de electrolisis trabajando 24 horas. Los resultados así obtenidos darán solidez a la tecnología desarrollada y un mayor grado de confianza antes de pasar a la siguiente fase de planta piloto.

3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL

La instalación experimental incluye los siguientes componentes:

- Celda de electrolisis desmontable, donde se pueden intercambiar distintos componentes, ánodos, cátodos y separadores tipo membrana o diafragma. La celda de laboratorio incluye un cátodo con una superficie activa de 50 cm^2 sumando ambas caras. Además consta de dos ánodos ubicados en compartimentos cerrados para evitar la salida de gases (por ejemplo, puede producirse cloro) al exterior. Cada uno de los ánodos está enfrentado a las caras del cátodo y separados por la membrana o el diafragma, actuando como semiánodos y con una superficie activa de 25 cm^2 . Podemos decir, por tanto, que en esta celda la superficie efectiva anódica y la catódica son iguales y tienen 50 cm^2 .

La entrada de electrolito al compartimento catódico se realiza por la parte inferior y rebosa por la parte superior, por lo que el catolito sigue un modelo de flujo ascendente y la agitación se controla simplemente variando la velocidad lineal del flujo alimentado. El volumen de líquido del compartimento donde está alojado el cátodo es de 250 ml. Del mismo modo, la entrada de electrolito a cada compartimento anódico es también por la parte inferior y sale por la parte superior con la ayuda de un pequeño vacío, que es la herramienta que se utiliza para controlar el caudal de catolito que pasa al compartimento anódico a través del

diafragma. La agitación se controla variando la velocidad de flujo del anolito que entra a los ánodos. El volumen de trabajo de cada uno de los compartimentos anódicos es de 50 ml.

Para mantener constante la temperatura de trabajo en la celda se alimentan los electrolitos a una temperatura suficientemente alta para compensar las pérdidas de calor al exterior.

- Rectificador autorregulable donde se puede trabajar a potencial constante o a intensidad constante, que es la opción que se aplica en este estudio experimental, manteniendo constante la densidad de corriente que se alimenta a la celda.
- Contador de amperios, instalado entre el rectificador y la celda que va acumulando la carga que se alimenta a la celda con el tiempo. Como valor de contraste también se intercala un “shunt” calibrado y su medida se va almacenando en el sistema de adquisición de datos y se integra con el tiempo. De esta forma mejoramos la precisión de la medida de la carga, que junto con el voltaje es la medida de control principal de este proceso.
- Voltímetro para controlar el voltaje de celda y para medir el potencial de los electrodos combinado con un electrodo estándar de calomelanos.
- Tanque de catolito cargado que lleva conectada una bomba de entrada de catolito al compartimento catódico, y otro tanque similar donde se va recogiendo el catolito agotado que sale de la celda. El catolito de entrada se mantiene a temperatura constante mediante una resistencia eléctrica conectada a un lazo de control de temperatura.
- Tanque de lejía agotada (anolito cargado) que lleva conectada una bomba que alimenta a los dos compartimentos anódicos, y otro tanque de recogida de la lejía regenerada que sale de los ánodos tras haberse oxidado parcialmente los iones ferrosos. El anolito de entrada se mantiene a temperatura constante mediante una resistencia eléctrica conectada a un lazo de control de temperatura.
- Cuando se utiliza un separador tipo membrana no hay circulación de electrolito entre ánodo y cátodo (salvo cierta cantidad de agua que puede atravesar la membrana), cerrándose el circuito eléctrico con el paso de iones cloruros a través de la membrana aniónica. En el caso de un separador de diafragma, pasa un cierto flujo de electrolito del cátodo al ánodo debido al pequeño vacío que se hace en el compartimento anódico.
- Los datos eléctricos se almacenan en continuo en un equipo de adquisición de datos y se pasan posteriormente a una hoja de cálculo electrónica tipo Excel.

En la figura 16 se muestra una fotografía de la celda electrolítica y sus diferentes partes construidas en polipropileno, material no conductor y muy resistente a este medio de reacción. Los ánodos se ubican dentro de los compartimentos anódicos y se cierran con un material sellante en su parte superior para darle estanqueidad. Los separadores se colocan entre los compartimentos anódicos y catódicos y se colocan juntas de goma en

cada cara para no dañar sobre todo a las membranas cuando se aprieten los tornillos que cierran todo el conjunto de la celda.

En las figuras 17 y 18 se presentan esquemas conceptuales del funcionamiento de la celda de electrolisis para ambos tipo de separador, membrana y diafragma.

La configuración y características de diseño de la celda electrolítica se resumen en la tabla 19.

Tabla 19. Configuración de la celda de electrolisis de laboratorio

Características	Valor
Modelo de celda	Un cátodo / Dos semiánodos
Compartimentos de electrodos	Compartimento catódico abierto Compartimentos anódicos cerrados
Separador tipo	Membrana aniónica / Diafragma
Capacidad compartimento catódico	0,25 litros
Capacidad compartimentos anódicos	0,05 litros cada uno
Área activa de electrodos	50 cm ²
Separación entre electrodos	25 mm
Caudal de catolito y anolito	Variable. Los valores óptimos se determinarán experimentalmente

Con objeto de detectar y hacer el seguimiento de una posible formación de cloro en los ánodos se ha instalado un sistema de detección de cloro haciendo burbujear los gases anódicos a través de un matraz conteniendo una disolución de hidróxido sódico. La generación de cloro se medirá por la concentración de iones cloruros en la sosa.

El prototipo de celda de laboratorio es de tipo monopolar y similar en su concepto a las utilizadas industrialmente en la producción de metales como cobre, zinc y níquel, que contienen una serie de ánodos y cátodos de geometría plana, colocados secuencialmente en posición vertical en una cuba de forma paralelepípedica. Este modelo de celda es bastante convencional, muy práctico, y de bajo coste de fabricación llegado el momento de su implantación industrial. Además, se basa en un concepto y en un diseño sencillo y con un riesgo mínimo a la hora de hacer su escalado industrial.

El flujo de electrolito alimentado a este tipo de celdas industriales suele ser de 1 a 2 renovaciones por hora del volumen de la cuba electrolítica y los propios gases anódicos (oxígeno) agitan vigorosamente la zona interelectrónica. Cuando no existe formación de gases anódicos, como es el caso que nos ocupa, se necesita aumentar el flujo de entrada del electrolito al cátodo y al ánodo, por lo que inicialmente se ha seleccionado alimentar el catolito y el anolito a una velocidad mínima de 4 renovaciones por hora. No obstante, esta variable operativa se estudiará en detalle en este trabajo experimental.

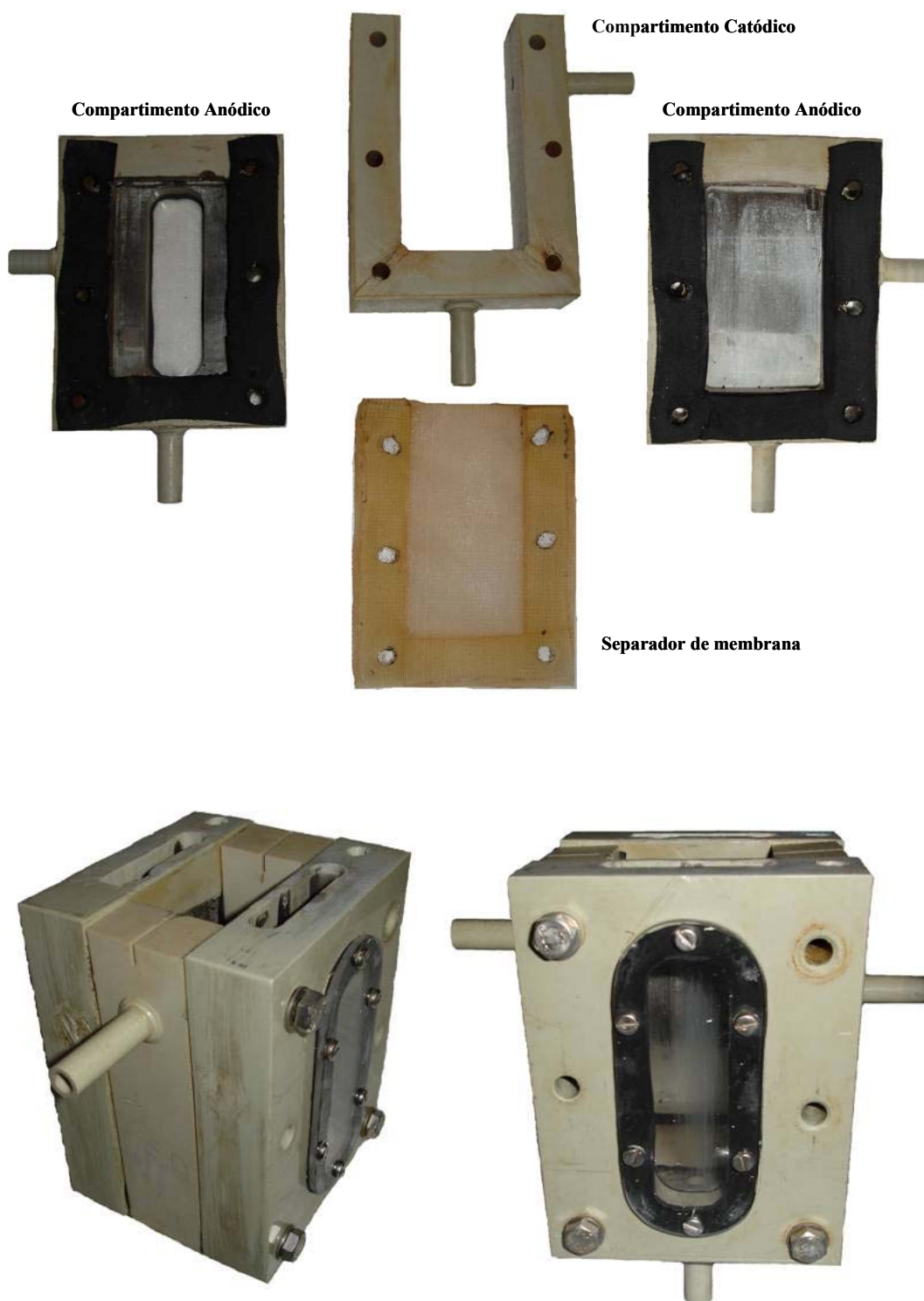


Figura 16. Celda de laboratorio y sus diferentes partes

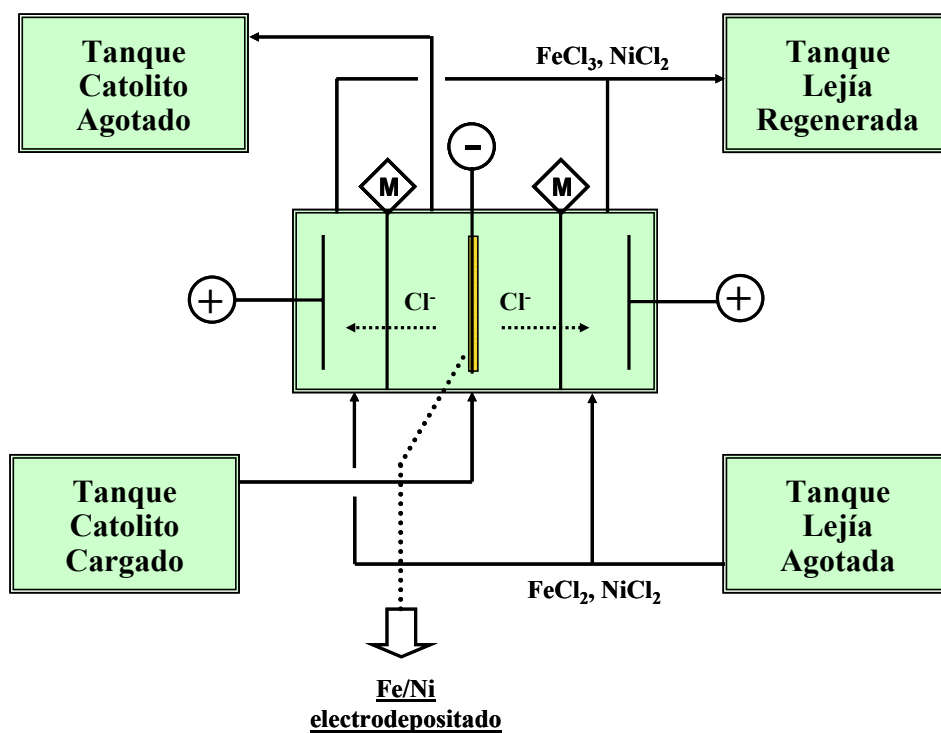


Figura 17. Modo de operación de la Celda de Membrana [M]

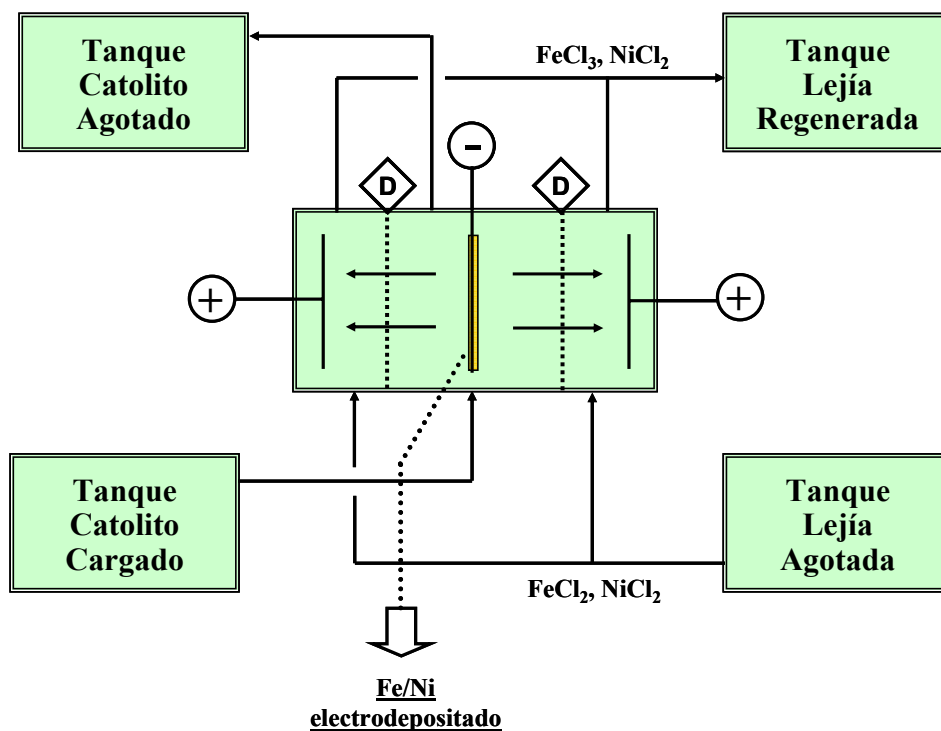


Figura 18. Modo de operación de la Celda de Diafragma [D]

3.3. MÉTODO EXPERIMENTAL, CONTROL Y ANÁLISIS

3.3.1. Preparación de lejías y electrolitos

Para la preparación de las lejías y de los electrolitos (catolito y anolito) se ha partido de una disolución comercial de cloruro férrico al 40% en peso en la que se han sumergido chapas de invar facilitadas por un fabricante de máscaras. Además, se ha utilizado polvo de hierro y polvo de níquel que se agregaba a las disoluciones de cloruro férrico (en caliente) hasta llegar a la concentración deseada de ambos metales. Teniendo en cuenta que las disoluciones ferrosas concentradas son poco estables por su tendencia a oxidarse se preparaban en el momento de su utilización.

3.3.2. Procedimiento experimental ensayo de electrolisis

Se pesa el cátodo seco. Se monta la celda, incluyendo el separador y los electrodos, y se realizan las conexiones eléctricas al rectificador. Se rellenan los tanques de alimentación de catolito y anolito a la concentración adecuada y se calientan hasta la temperatura de consigna, agitando suavemente y manteniendo constante la temperatura mediante resistencias eléctricas unidas a lazos de control.

Se llena la celda con electrolito previamente calentado y se comienza a alimentar catolito y anolito hasta que rebosan por las salidas respectivas. Se pone en marcha el sistema de vacío para los ánodos. Se conectan los equipos de control: voltímetro, integrador de amperios, y sistema de adquisición de datos.

Se pone en marcha el rectificador a una determinada intensidad y se autorregula para mantener constante la densidad de corriente seleccionada. Se pone a cero el cronómetro y comienza el tiempo de electrolisis.

El proceso electrolítico se sigue y controla durante todo el tiempo de operación previsto, almacenándose los datos eléctricos de manera continua mediante un sistema de adquisición de datos, que al final del ensayo se vuelca en una hoja de cálculo tipo Excel.

Una vez transcurrido el tiempo de electrodeposición se desconecta el rectificador, se paran las bombas, los agitadores y el vacío. Se extrae el cátodo, se seca con papel absorbente y se pesa.

Se caracteriza la morfología del cátodo en base al aspecto del depósito: suave, rugoso, dendritas, etc., y se ve si es posible desplazar la chapa metálica electrodepositada del cátodo.

Para el análisis del depósito catódico se hacen cuatro taladros, uno en cada vértice de un cuadrado de 3x3 cm centrado sobre el depósito. Se recogen todas las partículas metálicas y se analiza su contenido de Fe y Ni.

En los ensayos donde interesa controlar la oxidación anódica se analiza la concentración de Fe(II) y Fe(III) en el electrolito de entrada y salida al compartimento anódico. Por otro lado, la formación de cloro se determina analizando el contenido de cloruros en la disolución de sosa donde se hacen borbotea los gases anódicos.

Por tanto, los parámetros resultantes del ensayo de electrolisis son los siguientes:

- Voltaje de celda y de los electrodos, tomando valores medios.
- Morfología del depósito.
- Composición química del depósito.
- Eficacia de oxidación anódica para Fe(II) y Cl⁻.
- Eficacia faradéica relativa a: (i) la reducción de Fe(III), y (ii) electrodeposición de Fe(II) y Ni(II).

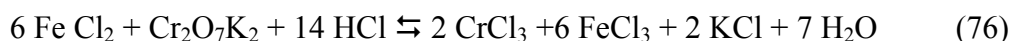
3.3.3. Métodos analíticos

Se han analizado dos tipos de muestras conteniendo iones metálicos:

- Líquidos: Fe_{TOTAL}, Fe(II), Ni.
- Sólidos: Fe, Ni.

Muestras líquidas

La determinación de hierro ferroso se ha hecho por valoración con dicromato potásico en medio ácido según la reacción siguiente (Vogel, 1961; Kolhoff et al., 1972).



El punto final de la oxidación viene dado por el viraje de verde a violeta del indicador sulfonato de difenilamina. A veces interesa adicionar ácido fosfórico que permite ver con más nitidez el punto de viraje.

Para la determinación de hierro total se hizo una reducción previa de todo el hierro de la disolución a Fe(II) mediante adición de cloruro estannoso y eliminando el exceso de cloruro estannoso con cloruro mercurico, que precipita como cloruro mercurioso. Seguidamente se determina el hierro ferroso del mismo modo indicado anteriormente, mediante valoración con dicromato.

El Fe(III) se determinó como la diferencia entre hierro total y ferroso.

Este método analítico tiene un límite de detección de 0.1-0.5 g/l Fe(II), dependiendo de la concentración de hierro en la disolución.

Muestras sólidas

Para la puesta en solución de las muestras sólidas metálicas se ha empleado agua regia a ebullición hasta disolución total, pesando una cantidad de sólido determinada y ajustando finalmente a un volumen conocido en matraz aforado.

La composición de estos elementos metálicos se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica en Espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo 3300, con llama oxi-acetilénica oxidante, mechero normal y lámparas individuales (Ni y Fe) de cátodo hueco.

3.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.4.1. Ensayos iniciales

El objetivo de los ensayos iniciales fue probar el concepto de la electrodeposición de aleaciones bimetálicas de hierro y níquel aplicado a varios electrolitos cuya composición se muestra en la tabla 20.

Las condiciones operativas se fijaron en base a la experiencia de otros investigadores, como Bindra et al. (1991) y Marconi et al. (1996), y empleando diferentes densidades de corriente. Así pues, en todos los ensayos se utilizó:

- Cátodo de hierro.
- Ánodos de grafito.
- Separador tipo membrana aniónica.
- Temperatura: 60 °C.

Tabla 20. Composición de los electrolitos chequeados

Ensayo Nº	Catolito, g/l		
	Fe(II)	Fe(III)	Ni
1	150	0	40
2	160	0	40
3	170	0	30
4	180	0	30

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se muestran en la tabla A-1 del Anexo, siendo destacables los que se resumen en la tabla 21.

Tabla 21. Resultados de los ensayos de electrolisis iniciales

Ensayo Nº	Densidad de corriente	Voltaje celda	Composición depósito, %	Eficacia catódica	Morfología depósito
	A/m ²	V	Fe/Ni	%	
1	400	2,8	79,5/20,5	98,1	Rugoso
2	500	3,1	81,0/19,0	99,5	Rugoso
3	600	3,2	88,9/11,1	97,6	Rugoso
4	700	3,6	87,8/12,2	97,7	Dendritas

- La eficacia de corriente catódica fue muy elevada en todos los casos, superando el 99% en uno de los ensayos.
- La composición de la aleación electrodepositada fue variable, pero con alto contenido de hierro en relación al níquel en todos los experimentos (co-deposición preferente del hierro).
- Las placas catódicas son de aspecto metálico pero con poco brillo, ya que se oxidan superficialmente en el aire dando una coloración marrón.

- La morfología es rugosa (nódulos redondeados de 1 a 2 mm) y la placa obtenida a mayor densidad de corriente presenta un depósito con dendritas.

Estos resultados iniciales fueron muy alentadores, y se vio que el concepto de electrodeposición de aleaciones Fe/Ni es aplicable a las lejías agotadas que son objeto de estudio en esta tesis doctoral. De esta forma se abrieron las puertas para acometer el estudio experimental detallado que se presenta a continuación.

3.4.2. Estudio y selección de separadores

Un separador electrolítico se caracteriza por dos propiedades principales: permeabilidad y selectividad iónica. La permeabilidad se define como la dificultad que encuentra un ión para cruzar a través del separador, de forma que cuanto mayor es la permeabilidad, menor es la pérdida de voltaje que tiene lugar entre las dos caras del separador. Si un separador es permeable para un determinado tipo de iones, e impermeable para el resto, se dice que dicho separador es selectivo para ese ión en particular.

Cuanto mayor es la selectividad, mejor es el control que se tiene en la celda sobre las reacciones principales y se minimiza el efecto de las reacciones secundarias o parasitarias que provocan pérdidas de energía.

Puede decirse que el separador ideal combinaría la máxima permeabilidad con una selectividad perfecta. Por otro lado, un separador real será tanto más eficiente cuanto más se aproxime al comportamiento ideal, tendiendo a balancearse de manera efectiva ambas propiedades. Con separadores tipo membranas de intercambio iónico, la selectividad es normalmente muy buena, mientras que la permeabilidad suele ser baja. Por el contrario, con separadores tipo diafragmas, la permeabilidad suele ser excelente, pero con selectividad prácticamente nula (al menos en el sentido que circula el electrolito a su través).

En este trabajo se estudiará el comportamiento de ambos tipos de separadores, membranas de intercambio aniónico, selectivas para dejar pasar los cloruros, y diafragmas porosos.

El separador debe cumplir un doble cometido; por un lado, evitar la migración de iones Fe(III) del ánodo al cátodo, ya que en caso contrario se producirían importantes pérdidas de corriente en la oxidación-reducción de los iones de hierro, y por otro lado, favorecer el paso de los iones Fe(II) hacia el ánodo con objeto de oxidarlos a Fe(III) y regenerar totalmente la lejía que se recicla a la planta de grabado químico.

Se eligieron dos tipos de membranas aniónicas para el estudio basándose en los siguientes criterios:

- Referencias previas de otros investigadores.
- Adecuada resistencia química y buenas propiedades mecánicas, siendo por tanto, membranas reforzadas.
- Bajo precio.

Las membranas seleccionadas son IONAC MA-3475 y MA-7500, de la firma SYBRON, y presentan las siguientes características suministradas por el fabricante:

Tabla 22. Características de las membranas aniónicas

Parámetro	MA-3475	MA-7500
Espesor, $m \cdot 10^{-3}$	0,40	0,45
Capacidad de intercambio, meq/g	0,9	1,0
Resistencia eléctrica por área, 1.0 N NaCl, $\Omega \cdot m^{-1}$	0,20	0,15
Permeabilidad iónica, 0.5-1.0 N NaCl	99	99
Permeabilidad al agua a $3 \cdot 10^4$ Pa, l/h. m^2	2,5	5,0
Temperatura máxima, °C	80	80
Estabilidad química, pH	1 a 10	1 a 10
Forma iónica	cloruros	cloruros

Dos tipos de diafragmas con diferente grado de permeabilidad han sido chequeados, D-1 y D-2, fabricados con material textil y teniendo las características siguientes:

Tabla 23. Características de los diafragmas

Parámetro	D-1	D-2
Espesor, $m \cdot 10^{-3}$	1,5	2,0
Permeabilidad al agua a $3 \cdot 10^3$ Pa, l/h. m^2	<200	<200
Temperatura máxima, °C	95 °C	85 °C
Estabilidad química, pH	sin limitación	sin limitación
Tipo de material	poliéster	polipropileno

3.4.2.1. Medidas de resistividad

De forma comparativa, se midió la resistividad de los distintos separadores tras permanecer sumergidos durante 24 horas en una muestra de lejía con una composición de 175 g/l Fe(II) y 40 g/l Ni manteniendo una temperatura de 60 °C.

Para estas medidas se ha utilizado un conductivímetro de doble-L, midiendo primero la conductividad del electrolito libre, y a continuación midiendo la conductividad cuando se intercala cada separador entre los dos electrodos de medida.

La resistividad es el valor inverso de la conductividad, y la resistividad debida a los separadores se ha calculado por diferencia entre la resistividad del electrolito sin separador y la resistividad medida cuando se coloca cada separador. Los datos comparativos obtenidos se presentan en la tabla 24, siendo destacables los resultados siguientes:

- Los diafragmas presentan menor resistividad que las membranas, por lo que darán un voltaje de celda más bajo. Es decir, como separadores, los diafragmas son más favorables que las membranas porque dan un menor consumo de energía por equivalente químico electrodepositado.

Tabla 24. Datos comparativos de la resistividad debida a los separadores

	Sin separador	TIPO DE SEPARADOR			
		MA-3475	MA-7500	D-1	D-2
Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	13,6	8,5	8,0	9,8	10,4
Resistividad ($\Omega\cdot\text{m}$)	0,073	0,118	0,125	0,102	0,096
Resistividad debida a cada separador ($\Omega\cdot\text{m}$)	---	0,045	0,052	0,029	0,023

- En este medio, el diafragma que presenta menor resistividad es el D-1, y entre las membranas es la MA-3475 la de menor resistividad.

3.4.2.2. Ensayos comparativos entre separadores

Se realizó una serie de ensayos de electrolisis que tuvieron como objeto comparar el comportamiento de los distintos separadores trabajando en las mismas condiciones experimentales:

- Cátodo: Hierro.
- Ánodo: Grafito.
- Temperatura: 60 °C.
- Densidad de corriente: 300, 500 A/m².
- Composición del catolito: 175 g/l Fe(II), 30 g/l Ni.
- Composición del anolito: 185 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla A-2 del Anexo, y se muestran de forma resumida en la tabla 25, siendo relevantes las siguientes conclusiones:

- La eficacia de corriente catódica fue muy elevada en todos los casos, indicando que prácticamente no existen reacciones secundarias en este sistema electroquímico aparte de la reducción de los iones Fe(II) y Ni(II) sobre el cátodo.
- En la composición del depósito predomina el contenido de hierro en todos los experimentos. En la tabla 26 se muestra la relación molar Fe/Ni en el catolito frente a la relación molar Fe/Ni del depósito, observándose en casi todos los casos un enriquecimiento de hierro en el depósito frente al electrolito. Estos resultados ponen de manifiesto el fenómeno de “codeposición preferente del hierro”, el metal menos noble, frente al níquel, el metal más noble, según han demostrado numerosos investigadores que han estudiado el mecanismo de electrodeposición de aleaciones Fe-Ni (Dahms y Croll, 1964; Hessami y Tobias, 1989, 1990, 1993; Gadad et al., 1998; Matlosz, 1993; Zech et al., 1998, 1999).

Tabla 25. Resultados comparativos según el tipo de separador

Ensayo n°	Tipo de separador	D. C. (A/m ²)	Voltaje celda (V)	Composición depósito Fe/Ni (%)	Eficacia catódica (%)	Morfología depósito
5	MA-3475	500	4,9	77,7/22,3	99,3	Rugoso
6	MA-7500	500	3,5	86,1/13,9	96,6	Dendritas
7	D-1	500	3,0	88,9/11,1	96,1	Liso
8	D-2	500	2,8	87,3/12,7	97,9	Liso
9	MA-3475	300	3,9	82,0/18,0	98,3	Rugoso
10	MA-7500	300	2,9	84,9/15,1	97,4	Rugoso
11	D-1	300	2,7	90,1/9,9	98,7	Rugoso
12	D-2	300	2,6	91,0/9,0	96,6	Rugoso

Tabla 26. Comparación de la relación molar Fe/Ni en el catolito y en el depósito

Ensayo n°:	5	6	7	8	9	10	11	12
Relación [Fe]/[Ni] catolito	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
Relación [Fe]/[Ni] depósito	3,7	6,5	8,4	7,2	4,8	5,9	9,6	10,6

- Los voltajes de celda obtenidos se representan en la figura 19, siendo el mayor para la membrana MA-3475 y el más bajo para el diafragma D-2.

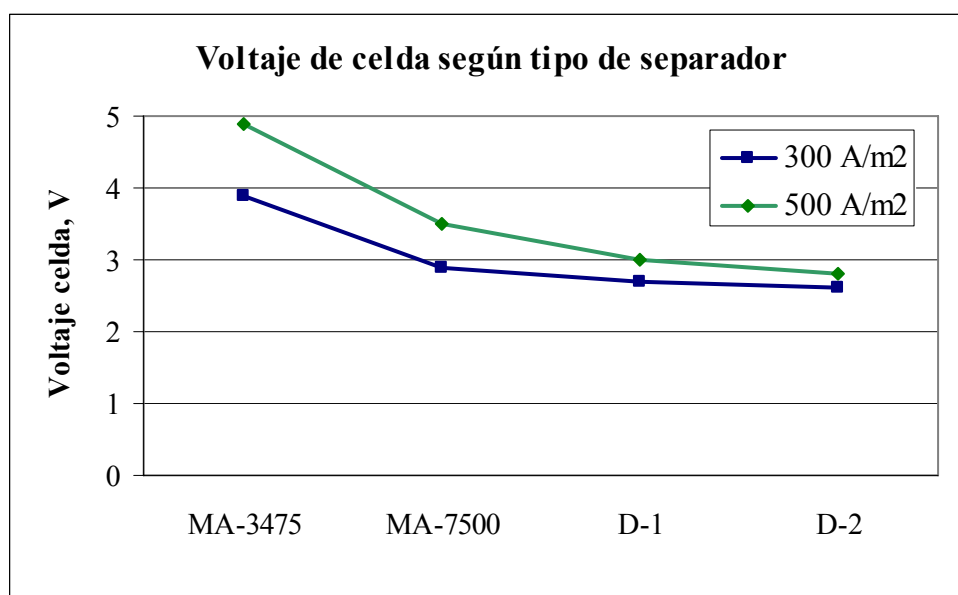


Figura 19. Voltaje de celda en función del tipo de separador

- Un aspecto importante es la morfología de los depósitos y se observa que el depósito es más suave cuando se usan diafragmas y mayor densidad de corriente. Una posible explicación para este fenómeno es que los diafragmas tienen mayor luz

(al tener más superficie abierta) para el paso de las líneas de corriente, mientras que las membranas tienen menos superficie abierta y las líneas de corriente se concentran en los puntos de mayor capacidad de paso de iones (y líneas de corriente), lo que podría favorecer un crecimiento preferencial y puntual en determinadas zonas del cátodo y consecuentemente la formación de dendritas o agujas, en lugar de producirse un crecimiento microcristalino homogéneo y regular.

En resumen, los separadores tipo diafragma son más ventajosos que las membranas aniónicas para esta aplicación debido a las siguientes razones:

- Presentan menor voltaje de celda en el entorno chequeado de 300 a 500 A/m².
- No hay limitación en la capacidad de carga, como ocurre en las membranas.
- Son muy resistentes desde el punto de vista físico, mientras que las membranas, pese a ser reforzadas, pueden sufrir roturas puntuales y rasgaduras con cierta facilidad.
- Promueven un depósito de morfología más regular en esta aplicación.
- Son separadores más baratos que las membranas y permiten un diseño de la celda electrolítica más sencillo y económico, ya que los sistemas de sujeción son más simples, así como el cierre del marco anódico para dar estanqueidad.

3.4.3. Estudio y selección de ánodos

3.4.3.1. Materiales anódicos

Teniendo en cuenta el medio en que nos movemos, con muy elevado contenido de cloruros, se han elegido varios materiales para ser probados como ánodos en base a los utilizados, por ejemplo, en la industria de cloro-sosa, así como por referencia de varios trabajos ya mencionados anteriormente (Bindra et al., 1991; Mikami et al., 1995). Los materiales elegidos son titanio, titanio platinizado y grafito. Se han ensayado tres tipos de grafito, presentando las propiedades que se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Características de los diferentes grafitos

Grafito	Resistividad ($\Omega\cdot m$, 20 °C)	Porosidad (%)	Densidad (kg/l)
G-1	$1,00 \cdot 10^{-5}$	≥ 20	1,70
G-2	$1,03 \cdot 10^{-5}$	20	1,70
G-3	$1,10 \cdot 10^{-5}$	12	1,72

La respuesta principal del tipo de material anódico fue la contribución del voltaje anódico al voltaje de celda; es decir, se midió el voltaje anódico para cada material una vez instalados como ánodos en una celda de membrana (con objeto de mantener constante la composición del anolito) y trabajando en las mismas condiciones experimentales:

- Cátodo: Hierro.
- Separador: Membrana MA-7500.
- Temperatura: 60 °C.
- Densidad de corriente: 500 A/m².
- Composición del anolito: 185 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.

Los valores medios de voltajes anódicos (frente al electrodo estándar de hidrógeno) obtenidos en cada caso, tras varias horas de operación, se muestran en la tabla 28. No hay datos del material de titanio porque se comprobó que sufría una corrosión importante, por lo que se descartó desde el momento inicial.

Tabla 28. Voltaje anódico en función del tipo de material

Tipo de Ánodo	Fe(II)/Fe _{TOTAL} (%)	Voltaje Anódico, SHE (V)
G-1	10	1,75
G-2	10	1,81
G-3	10	1,84
Ti-Pt	10	1,50

- Como era previsible, el electrodo de titanio platinizado mostró el potencial más bajo en comparación con los materiales de grafito; sin embargo, debido a su alto precio no se justifica su uso. Por otro lado, los ánodos de grafito no necesitan ser reactivados periódicamente, como ocurre con el titanio platinizado, lo que supone un coste adicional.
- Las muestras de grafito muestran un potencial muy similar, siendo algo menor para el grafito más poroso, por lo que el grafito tipo G-1 es el que se presenta como más favorable entre todos los grafitos ensayados.

3.4.3.2. Efecto de la superficie anódica

Con objeto de estudiar el efecto de la forma y superficie efectiva del ánodo sobre el voltaje de celda se diseñaron y probaron varios modelos de ánodos fabricados con grafito tipo G-1 y trabajando en idénticas condiciones:

- Cátodo: Hierro.
- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Membrana MA-7500.
- Temperatura: 60 °C.
- Densidad de corriente: 500 A/m².
- Composición del anolito: 185 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.

En una placa de grafito de 10 mm de espesor se hicieron los siguientes cambios en su superficie, con objeto de incrementar un 50% y un 100% la superficie efectiva (superficie total humectada por el anolito) en comparación con la superficie plana (figura 20):

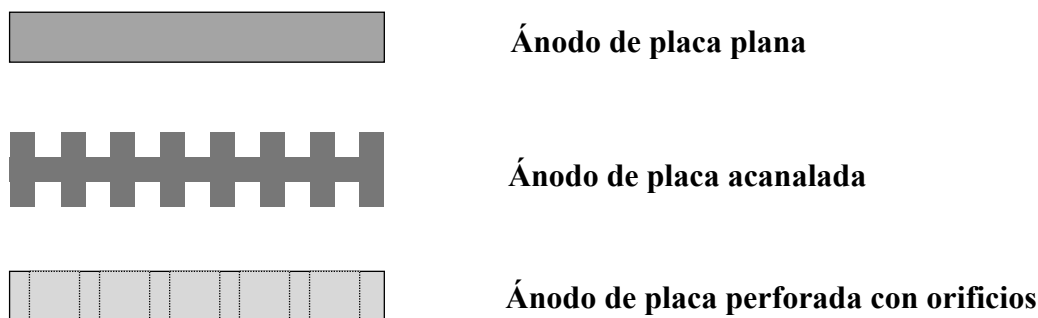


Figura 20. Vista de la sección de las placas anódicas ensayadas

Se midió el voltaje de celda tras varias horas de operación, resultando los siguientes valores medios que se muestran en la tabla 29.

Tabla 29. Efecto de la forma y superficie del ánodo sobre el voltaje de celda

Forma del ánodo	Incremento Superficie efectiva	Voltaje celda (V)
Plana	Case base = 100	3,04
Acanalada	+ 50%	3,02
Perforada	+ 100%	3,01

- No se detectó diferencia significativa en el voltaje de celda cuando se incrementó la superficie del ánodo, por lo que parece razonable seleccionar el ánodo de superficie plana debido a su simplicidad y menor coste de fabricación.

3.4.3.3. Efecto de la concentración de Fe(II) en el anolito

Es importante analizar las posibles reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el ánodo al estar en contacto con el anolito (disolución concentrada de cloruro férrico, cloruro ferroso y cloruro de níquel), con cierta acidez, y a unos 60 °C de temperatura.

La reacción anódica principal y deseable es la oxidación de iones ferrosos a férricos:



Siendo el potencial redox de equilibrio, a 60 °C:

$$E = -0,771 - 0,066 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] \quad (78)$$

Si el potencial anódico es suficientemente elevado, otras reacciones secundarias pueden interferir o competir con la oxidación de los iones ferrosos, como es la reacción de formación de cloro nascente, dado que la disolución tiene una concentración de cloruros muy elevada, siendo la reacción más probable:



El potencial redox a la temperatura indicada es:

$$E = -1,359 - 0,033 \log [\text{Cl}_2]/[\text{Cl}^-]^2 \quad (80)$$

En la siguiente gráfica se representa el voltaje anódico teórico (termodinámico) frente al porcentaje de iones ferrosos en el medio, teniendo en cuenta las dos reacciones principales, oxidación de iones ferrosos y oxidación de cloruros, para unas condiciones experimentales ajustadas al caso que se estudia, es decir, una concentración de total de cloruros que varía entre 10 M y 12 M, y una solubilidad de cloro máxima de 1 g/l.

Observamos que en estas condiciones el voltaje anódico del par Fe(III)/Fe(II) aumenta a medida que se agotan los iones ferrosos en el electrolito, aproximándose al potencial de oxidación de cloruro. En resumen, en este sistema electroquímico la reacción principal y preferente será la oxidación de iones ferrosos, pero se generará cloro en un momento determinado cuando la concentración de ferroso alcance una concentración mínima, cuyo valor puntual se va a estimar en los apartados siguientes.

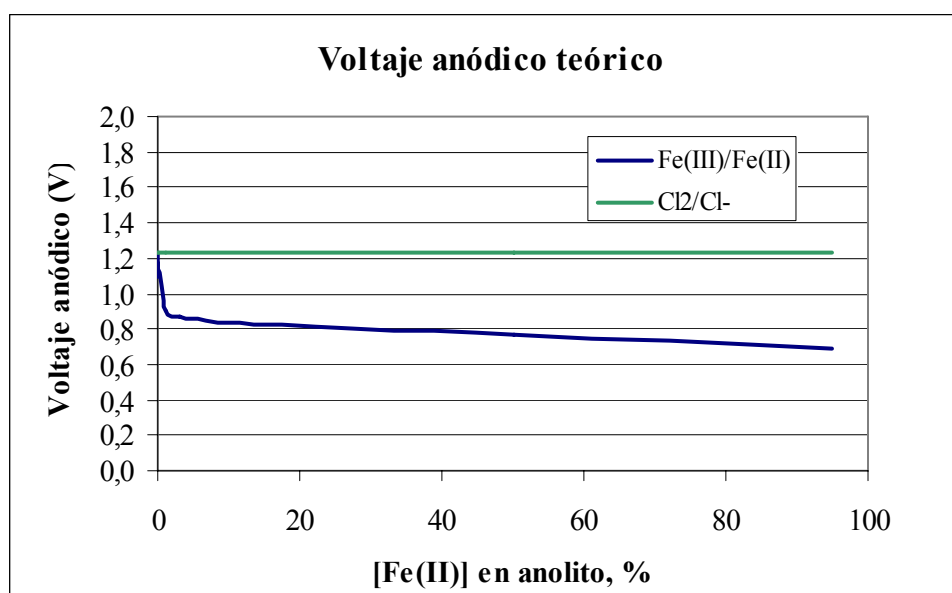


Figura 21. Voltaje anódico teórico para el sistema electroquímico propuesto

A partir de estos valores teóricos se pueden establecer las siguientes hipótesis de trabajo:

- Teniendo en cuenta que el contenido de Fe(II) en la lejía agotada que entra a regeneración será normalmente alrededor del 10% (para mantener el poder oxidante del baño de grabado químico), vemos en la Figura 21 que es necesario mantener un voltaje anódico superior a 0,85 V para conseguir la oxidación de Fe(II) a Fe(III).
- Si el voltaje anódico supera 1,20 V, habrá producción de cloro.

- El cloro generado reaccionará de forma espontánea con los iones ferrosos, de acuerdo con la reacción siguiente, que tiene un potencial estándar $E^0 = +0,588 \text{ V}$.



Es posible que optimizando la concentración de Fe(II) y la agitación del anolito pueda lograrse la reacción completa del cloro que se haya formado (en caso de que esto ocurra) antes de que el electrolito regenerado abandone el compartimento anódico.

- En resumen, tanto la oxidación directa sobre la superficie del ánodo de los iones ferrosos como la reacción de cloro con esos iones conducen a un mismo resultado: la regeneración de iones Fe(III). Estas condiciones son ciertamente favorables para esta aplicación específica.
- Lógicamente, habrá una mínima concentración de Fe(II) antes de que comience la reacción de formación de cloro. Esta concentración se determinará con precisión, siendo este uno de los objetivos más importantes del trabajo, ya que debe evitarse con total seguridad la salida de cloro al entorno de la celda de electrolisis.

Se llevaron a cabo varios experimentos con el fin de medir el voltaje anódico real trabajando a diferentes relaciones molares Fe(II)/Fe(III), obteniéndose los resultados que se presentan a continuación.

- Condiciones operativas:
 - Cátodo: Hierro.
 - Ánodo: Grafito G-1.
 - Separador: Membrana MA-7500.
 - Temperatura: 60 °C.
 - Densidad de corriente: 500 A/m².
 - Composición del anolito: 200 g/l Fe_{TOTAL}, 35 g/l Ni.
- Resultados experimentales:

Tabla 30. Relación entre voltaje anódico y concentración de Fe(II)

Concentración Fe(II) en anolito, %	5	10	20	60	80	95
Voltaje anódico (nhe)	1,54	1,25	1,10	0,96	0,90	0,85

Los datos anteriores se representan de forma comparativa frente al voltaje anódico teórico en la figura 22.

- Puede apreciarse que el voltaje anódico sube a medida que disminuye la proporción de iones ferroso en el anolito, siendo este efecto más marcado a concentraciones de Fe(II) por debajo del 20% en relación al hierro total.
- Cuando la proporción de Fe(II) baja del 10% respecto al hierro total se alcanza el potencial de producción de cloro sobre el ánodo; sin embargo, el cloro generado

reacciona normalmente con los iones ferrosos y no sale al exterior de la celda, salvo que no exista suficiente proporción de Fe(II) en el medio o la agitación sea poco intensa.

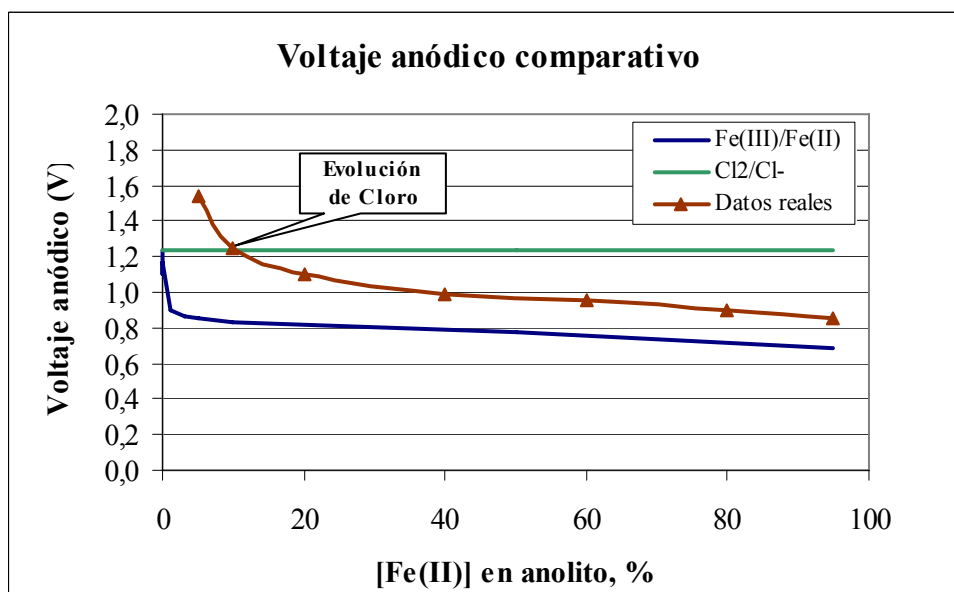


Figura 22. Comparación entre voltaje anódico teórico frente a datos reales

- El voltaje real del ánodo es ciertamente superior al termodinámico (teórico) debido a que éste incluye los siguientes voltajes parciales:

$$\text{Voltaje ánodo} = \text{Voltaje termodinámico} + \text{sobrevoltaje} + \text{pérdida óhmica}$$

El voltaje termodinámico depende de las condiciones del sistema electroquímico, mientras que el sobrevoltaje es función del material y de las condiciones operativas. Por otro lado, las pérdidas óhmicas en el interior del ánodo son función de la resistividad eléctrica del material (grafito) y otros aspectos constructivos como espesor del grafito, contactos eléctricos, etc.

- Conseguir un bajo voltaje anódico es uno de los objetivos prioritarios de este trabajo para minimizar el consumo de energía.

Con objeto de estudiar la eficacia de oxidación anódica en función de la relación $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe}_{\text{TOTAL}}]$ en el anolito y del flujo de entrada al compartimento anódico (que controla a su vez la intensidad de agitación) se hizo una serie de ensayos trabajando con relaciones de Fe(II) del 5, 10 y 15% respecto al hierro total, y variando la velocidad de entrada de anolito. A la salida del ánodo se analizó el contenido de Fe(II) para determinar la eficacia anódica de oxidación de iones ferrosos a férricos y se midió la formación de cloro haciendo borbotea los gases anódicos a través de una disolución de NaOH y analizando seguidamente los cloruros en la disolución, según se indica en la siguiente reacción.



Las condiciones operativas de estos ensayos fueron:

- Cátodo: Hierro
- Ánodo: Grafito G-1
- Separador: Membrana MA-7500
- Temperatura: 60 °C
- Densidad de corriente: 500 A/m²
- Composición del anolito: 200 g/l Fe_{TOTAL}, 5-15% Fe(II)/Fe_{TOTAL}, 35 g/l Ni

Los resultados experimentales se resumen en la tabla 31 y se representan gráficamente en la figura 23.

Tabla 31. Relación entre concentración de Fe(II), flujo de anolito y eficacia de oxidación

Parámetro	Condiciones operativas				
	[Fe(II)] entrada anolito= 10 g/l				
Velocidad de flujo, l/h/m ²	40	60	80	100	120
Fe(II) salida anolito, g/l	0,5	0,4	0,3	0,1	1,1
Eficacia faradámica de oxidación Fe(II), %	95,1	96,0	97,5	99,5	100
¿Se detecta cloro en los gases anódicos?	Sí	Sí	Sí	Sí	No
	[Fe(II)] entrada anolito= 20 g/l				
Velocidad de flujo, l/h/m ²	40	60	80	100	120
Fe(II) salida anolito, g/l	0,4	2,6	7,5	9,3	11,1
Eficacia faradámica de oxidación Fe(II), %	98,1	98,5	99,4	99,8	100
¿Se detecta cloro en los gases anódicos?	Sí	No	No	No	No
	[Fe(II)] entrada anolito= 30 g/l				
Velocidad de flujo, l/h/m ²	40	60	80	100	120
Fe(II) salida anolito, g/l	4,2	12,7	17,2	19,1	21,6
Eficacia faradámica de oxidación Fe(II), %	99,5	99,9	100	100	100
¿Se detecta cloro en los gases anódicos?	No	No	No	No	No

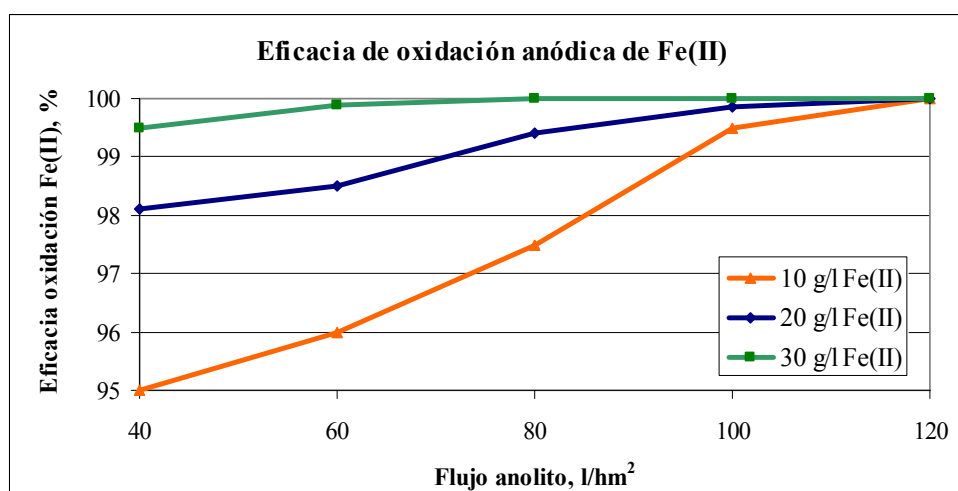


Figura 23. Eficacia de oxidación anódica frente al contenido de Fe(II) en anolito

- Estos resultados son muy positivos y útiles, ya que permiten definir el intervalo operativo para trabajar en condiciones intrínsecamente seguras (evitando la generación de cloro) a una determinada concentración de Fe(II) en el anolito combinado con una apropiada velocidad de flujo.
- La eficacia faradéica de oxidación de Fe(II) indica el porcentaje de la carga eléctrica alimentada a la celda que se consume en dicha reacción electroquímica, pero se trata de un dato “aparente” ya que se calcula en base al contenido de Fe(II) a la salida del anolito. El dato “real” de eficacia faradéica de oxidación electródica de Fe(II) no es posible medirlo en estas condiciones, pues la carga eléctrica consumida en la producción de cloro también oxida finalmente a los iones ferrosos del medio, y esta reacción química es tanto más favorable cuanto mayor sea la intensidad de agitación del anolito; es decir, no es posible discernir la fracción de la carga eléctrica que se consume por separado en las reacciones (77) y (79) sino el producto neto de oxidación de Fe(II). De todas formas, el contenido de Fe(II) a la salida del anolito (lejía regenerada) junto con la detección de cloro en los gases anódicos son dos parámetros prácticos y fáciles de medir, permitiendo controlar el proceso anódico de una manera sencilla y eficaz.

En resumen, las condiciones operativas para controlar el funcionamiento del ánodo y la formación de cloro se basa en usar una relación conveniente $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe}_{\text{TOTAL}}]$ combinada con una adecuada velocidad del flujo de entrada de anolito.

Los resultados alcanzados son ciertamente importantes y permiten cumplir los objetivos planteados en este proyecto, como es controlar la producción de cloro y evitar por completo su salida al entorno de la celda de electrolisis.

3.4.4. Estudio y selección de cátodos

Las reacciones catódicas principales en este proceso son:



Cuando hay iones férricos presentes en el electrolito también se dará la reacción:



El potencial electroquímico de equilibrio para las reacciones anteriores a 60 °C, según la ecuación de Nernst, demuestra que la última es la más favorable:

$$E = -0,440 + 0,033 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (86)$$

$$E = -0,250 + 0,033 \log [\text{Ni}^{2+}] \quad (87)$$

$$E = 0,771 - 0,066 \log [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] \quad (88)$$

Este hecho permite abordar el problema desde dos perspectivas diferentes:

- 1) La electrodeposición se puede realizar en dos celdas o etapas separadas. En la primera, todo el Fe(III) se reduciría a Fe(II), a bajo voltaje, según indica la ecuación anterior. El catolito de salida de esta celda pasaría a una segunda celda donde se produce la reducción a metal de los iones Fe(II) y Ni(II), respectivamente (Masayoshi et al., 2000).
- 2) Una segunda opción contempla la evolución de las tres reacciones de forma simultánea. En este caso será necesario controlar las distintas cinéticas con objeto de conseguir la composición del depósito deseada junto con la máxima eficacia catódica y un voltaje de celda lo más bajo posible.

Desde el punto de vista operativo y de costes la segunda opción resulta más ventajosa ya que sólo se necesita una única celda electrolítica para todo el proceso de regeneración de estas lejías; sin embargo, hay varias cuestiones importantes que necesitan ser aclaradas:

- ¿Será necesario reducir completamente los cationes Fe(III) antes de que comiencen las otras reacciones de reducción?
- ¿Cuál es el efecto de la composición del catolito sobre el progreso de las distintas reacciones catódicas?
- ¿Cuál es el efecto de la composición del material catódico sobre las diversas reacciones electroquímicas?

A todas estas preguntas se tratará de dar respuesta en los experimentos que siguen.

3.4.4.1. Materiales catódicos

Además del hierro, que se ha visto en los ensayos anteriores su idoneidad para esta aplicación, se seleccionaron otros materiales que fuesen compatibles con el medio desde el punto de vista de resistencia química, y además que sean de uso habitual en otros procesos electrolíticos similares, como la electrometalurgia del níquel (Frampton, 1999; Griffin et al., 2000; Grassi et al., 2000). Teniendo en cuenta dichas condiciones, se eligieron además titanio y níquel como candidatos. Algunas características de interés de estos materiales se presentan en la tabla siguiente.

Tabla 32. Características de los diferentes materiales catódicos

Tipo	Resistividad ($\Omega \cdot m$, 20 °C)	Densidad (kg/m ³)
Hierro	$9,7 \cdot 10^{-8}$	7860
Titanio	$4,2 \cdot 10^{-7}$	4510
Níquel	$7,0 \cdot 10^{-8}$	8908

3.4.4.2. Ensayos comparativos entre cátodos

Para estudiar el comportamiento de los distintos cátodos se hizo una serie de ensayos de electrolisis trabajando en las siguientes condiciones:

- Cátodo: Hierro, titanio y níquel.
- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Membrana MA-7500.
- Temperatura: 60 °C.
- Densidad de corriente: 400, 500 A/m².
- Composición del catolito: 175 g/l Fe(II), 35 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A-3 del Anexo, y los datos más significativos se resumen en la tabla 33.

Tabla 33. Resultados comparativos según el tipo de cátodo

Ensayo n°	Tipo de cátodo	D. C. (A/m ²)	Voltaje celda (V)	Composición depósito Fe/Ni (%)	Eficacia catódica (%)	Morfología depósito
13	Titanio	500	3,1	51,9/48,1	90,5	Rugoso
14	Hierro	500	3,2	82,5/17,5	97,0	Liso
15	Níquel	500	3,0	31,4/68,6	86,4	Dendritas
16	Titanio	400	2,5	12,3/87,7	88,6	Rugoso
17	Hierro	400	2,6	77,3/22,7	98,8	Rugoso
18	Níquel	400	2,2	18,4/81,6	87,3	Dendritas

Las principales conclusiones que se obtienen en esta parte del estudio son las siguientes:

- Puede apreciarse el efecto que ejerce el sustrato catódico sobre el voltaje de celda. Los menores voltajes se obtienen usando níquel, pero desafortunadamente los depósitos catódicos no presentan buena morfología para este material.
- La eficacia catódica más elevada se obtuvo con el cátodo de hierro. Parece que el titanio y el níquel promueven cierta evolución de hidrógeno, haciendo bajar la eficacia faradéica de electrodeposición.
- El material catódico influye directamente sobre las características físico-químicas del depósito, y tanto el titanio como el níquel producen un depósito con mayor contenido de níquel que de hierro; es decir, estos materiales hacen que no se cumpla el fenómeno de codeposición anómala y preferente del hierro frente al níquel para estas condiciones operativas. Por otro lado, los cátodos de hierro dieron un depósito suave trabajando a mayor densidad, mientras que en los otros casos la morfología no fue tan favorable.
- Los datos experimentales confirman que las composición y morfología del depósito pueden ser muy variables, dependiendo de las condiciones experimentales en que se realiza la electrolisis, lo que coincide con la experiencia de otros investigadores como Costa, 1997, Li et al., 2003, y Cheung et al., 1995.

- El cátodo de titanio dio un depósito que se desplaca con facilidad; en cambio, el depósito se adhiere con más fuerza a los cátodos de hierro y níquel. Esto sugiere que se pueden proponer dos formas de operación en este sistema electroquímico:
 1. Chapas de hierro se pueden usar como cátodos o almas iniciales, dejándolas crecer hasta un espesor determinado, sustituyéndolas por nuevas placas cuando concluya el ciclo predeterminado de electrolisis, evitando así la operación de desplazado.
 2. Chapas de titanio pueden emplearse como cátodos permanentes, dejando crecer un depósito de hierro-níquel que será desplazado cada cierto tiempo. El mismo cátodo se volverá a introducir en la celda para seguir así el ciclo operativo previsto. Esta opción tienen un coste de personal adicional.

3.4.5. Estudio de variables de operación

Dentro del gran número de variables que influyen sobre este proceso electroquímico, se propone estudiar aquellas que permitan seguir y controlar de forma sencilla (desde el punto de vista operativo) el funcionamiento de la electrodeposición de aleaciones hierro-níquel.

3.4.5.1. Variables operativas principales

Se han seleccionado tres variables operativas principales y se ha realizado un diseño factorial de tipo 2^3 con objeto de conocer sus efectos, los intervalos operativos y las posibles interacciones entre ellas basándose en el análisis estadístico de las respuestas experimentales obtenidas. Las variables seleccionadas son:

- Concentración de Ni(II) en el catolito. Este parámetro condiciona las propiedades del licor de decapado una vez fijado el contenido de los iones ferroso y férrico, e influye además sobre la composición de la aleación electrodepositada.
- Densidad de corriente. Este parámetro influye sobre el voltaje, composición del depósito, morfología, etc. Además, es el parámetro más utilizado en el control de los procesos de electrodeposición de metales, ya que está directamente relacionado con la producción (masa/tiempo) catódica. Se ha elegido un intervalo amplio para detectar con claridad su influencia y chequear la posibilidad de operar a densidades de corriente elevadas.
- Material catódico. Se observó en ensayos previos que esta variable afecta al voltaje de celda y a la composición y morfología del depósito, así como a las propiedades de desplazado. Es interesante averiguar si el depósito catódico es desplazable o no, lo que condicionará la forma de operación de esta aplicación.

Un total de ocho experimentos conforman el estudio factorial, mostrándose en la tabla siguiente los niveles elegidos para las variables a estudiar.

Tabla 34. Variables y niveles del diseño factorial

VARIABLE		Nivel - 0	Nivel - 1
Concentración Ni	g/l	10	40
Densidad de corriente	A/m ²	300	1.500
Material catódico	-	Hierro	Titanio

Las condiciones experimentales para los ensayos del estudio factorial fueron:

- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Diafragma D-1.
- Temperatura: 60 °C.
- Composición del catolito: 155 g/l Fe(II), 30 g/l Fe(III), 10 y 40 g/l Ni.
- Composición del anolito: 180 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

El análisis de los resultados se ha basado en las seis respuestas siguientes:

- Voltaje de celda.
- Eficacia de electrodeposición. La eficacia faradéica incluirá una fracción de la corriente eléctrica consumida en electrodeposición de metales y otra fracción consumida en reducir iones férricos a ferrosos. La ineficacia faradéica será la formación de hidrógeno.
- Consumo de energía eléctrica.
- Composición del depósito.
- Morfología del depósito.
- Propiedades de desplazado del depósito.

Las dos últimas respuestas son de carácter cualitativo, pero se han cuantificado según el siguiente criterio:

- Morfología del depósito: de 1 a 5, desde un depósito más grosero hasta más suave y homogéneo.
- Propiedades de desplazado: de 1 a 5, de menor a mayor facilidad de desplazado.

Los resultados del análisis factorial se presentan en detalle para cada respuesta, con su significación estadística, en las tablas A-4.1 a A-4.5 del Anexo y se resumen a continuación en la tabla 35.

Tabla 35. Resumen de los resultados del estudio factorial

	Cátodo de Hierro				Cátodo de Titanio			
	D.C. 300 A/m ²		D.C. 1500 A/m ²		D.C. 300 A/m ²		D.C. 1500 A/m ²	
[Ni] en catolito, g/l:	10	40	10	40	10	40	10	40
Voltaje de celda, V	2,9	2,7	4,8	4,8	3,2	2,6	4,6	4,3
Consumo energía, kWh/kg	4,1	4,2	5,8	6,1	4,6	6,7	11,0	7,6
Eficacia depósito metales, %	68,1	59,9	78,8	73,5	66,8	36,2	40,2	52,4
Composición depósito, %Ni	4,6	30,0	3,7	50,3	11,3	58,8	8,3	62,5
Morfología depósito (1 a 5)	4	5	3	3	5	5	2	2
Facilidad desplacado (1 a 5)	1	1	2	2	4	1	4	3
ENSAYO N°:	19	21	23	25	20	22	24	26

La discusión de los resultados para cada una de los parámetros estudiados se presenta a continuación.

Voltaje de celda

Los valores obtenidos en los ocho ensayos del estudio factorial para esta variable se presentan en la tabla 36, siendo destacable que la densidad de corriente es la única variable con significación estadística en cuanto al voltaje de la celda, con un grado de confianza del 99% (tabla A-4.4 del Anexo).

Tabla 36. Respuesta: Voltaje de celda (V)

Densidad de corriente, A/m ²	300		1.500	
Concentración de Ni, g/l	10	40	10	40
Cátodo de Hierro:	2,9	2,7	4,8	4,8
Cátodo de Titanio:	3,2	2,6	4,6	4,3

Los valores medios del voltaje de celda para las dos densidades de corriente ensayadas se muestran en la tabla 37. Puede observarse que el voltaje de celda aumenta notablemente con el incremento de la densidad de corriente, como cabe esperar en el amplio intervalo estudiado.

Tabla 37. Valores medios de voltaje de celda

Variable	D.C.= 300 A/m ²	D.C.= 1.500 A/m ²
Voltaje de celda, V (media de 4 experimentos)	2,9	4,6

Eficacia catódica en metales electrodepositados

Los valores obtenidos en los ocho ensayos del estudio factorial para esta variable se presentan en la tabla 38. Las respuestas indican que sólo el tipo de cátodo tiene significación estadística sobre la eficacia catódica en metales electrodepositados con un grado de confianza del 90% (tabla A-4.3 del Anexo).

Tabla 38. Respuesta: Recuperación de metales (%)

Densidad de corriente, A/m ²	300		1.500	
Concentración de Ni, g/l	10	40	10	40
Cátodo de Hierro:	68,1	59,9	78,8	73,5
Cátodo de Titanio:	66,8	36,2	40,2	52,4

Los valores medios de eficacia catódica de electrodeposición para ambos tipos de cátodos se muestran en la tabla 39, y puede apreciarse que el cátodo de hierro favorece las reacciones de electrodeposición de metales (hierro y níquel) frente a la reducción de los iones férricos trabajando en idénticas condiciones.

Tabla 39. Valores medios de eficacia de electrodeposición de metales

Variable	Cátodo de Hierro	Cátodo de Titanio
Eficacia electrodeposición, % (media de 4 experimentos)	70,1	48,9

Consumo de energía

Los valores obtenidos en los ocho ensayos del estudio factorial para esta variable se presentan en la tabla 40. Con un nivel de confianza estadística del 90% (tabla A-4.3 del Anexo) se observa que el consumo de energía se ve afectado por las dos variables, la densidad de corriente y el material catódico, siendo el consumo más bajo cuando se usan cátodos de hierro y baja densidad de corriente.

Tabla 40. Respuesta: Consumo de energía (kWh/kg Fe+Ni)

Densidad de corriente, A/m ²	300		1.500	
Concentración de Ni, g/l	10	40	10	40
Cátodo de Hierro:	4,1	4,2	5,8	6,1
Cátodo de Titanio:	4,6	6,7	11,0	7,6

Los valores medios del consumo de energía por unidad de aleación electrodepositada y para cada tipo de cátodo se muestran en la tabla 41 y puede apreciarse que cuando se opera a menor densidad de corriente y se usan cátodos de hierro, el consumo energético es sustancialmente más bajo. Estos datos son muy importantes para la posible aplicación industrial de esta tecnología.

Tabla 41. Valores medios de consumo de energía

Variable	D.C.= 300 A/m ²	D.C.= 1.500 A/m ²
Consumo de energía (kWh/kg Fe+Ni) (media de 4 experimentos)	4,9	7,6
	Cátodo de Hierro	Cátodo de Titanio
	5,1	7,5

Composición del depósito

Los valores obtenidos en los ocho ensayos del estudio factorial para esta variable se presentan en la tabla 42.

La composición del depósito se ve afectada principalmente por la concentración de níquel en el catolito, con un grado de confianza estadístico del 99%, en el intervalo experimental estudiado; asimismo, el tipo de cátodo también tiene influencia con una significación estadística del 90% (tabla A-4.4 del Anexo). Se demuestra también que la densidad de corriente no tiene influencia significativa sobre la composición del depósito, coincidiendo con los resultados de Gangasingh et al. (1991).

Tabla 42. Respuesta: Composición del depósito (% Ni)

Densidad de corriente, A/m ²	300		1.500	
Concentración de Ni, g/l	10	40	10	40
Cátodo de Hierro:	4,6	30,0	3,7	50,3
Cátodo de Titanio:	11,3	58,8	8,3	62,5

Los valores medios de la composición del depósito obtenido (% níquel) en función de las dos variables significativas, concentración de níquel en el catolito y tipo de cátodo, se incluyen en la tabla 43.

La concentración de níquel en el catolito tiene un gran efecto sobre la composición de la aleación electrodepositada, siendo mayor el contenido de níquel del depósito cuanto mayor es la concentración de níquel en el catolito. Esta variable es sumamente importante cuando se desea producir una aleación con una composición aproximada a invar, es decir, alrededor del 35% Ni. Por otro lado, el cátodo de titanio favorece una mayor proporción de níquel en el depósito que el de hierro para las mismas condiciones operativas.

Tabla 43. Valores medios del contenido de níquel del depósito

Variable	[Ni]= 10 g/l	[Ni]= 40 g/l
Composición del depósito (% Ni) (media de 4 experimentos)	7,0	50,4
	Cátodo de Hierro	Cátodo de Titanio
	22,2	35,2

Morfología del depósito

Los valores obtenidos en los ocho ensayos del estudio factorial para esta variable se presentan en la tabla 44. Esta variable se ha valorado en una escala de 1 a 5 para cada ensayo, siendo el valor mínimo de 1 para los depósitos con pobres propiedades y el valor máximo de 5 para aquellos que presentan óptimas propiedades físicas.

Tabla 44. Respuesta: Morfología del depósito (1 a 5)

Densidad de corriente, A/m ²	300		1.500	
Concentración de Ni, g/l	10	40	10	40
Cátodo de Hierro:	4	5	3	3
Cátodo de Titanio:	5	5	2	2

La única variable que tiene influencia sobre la morfología del depósito es la densidad de corriente, con una significación estadística del 99% (tabla A-4.5 del Anexo). Los valores medios de la morfología del depósito para las dos densidades de corriente ensayadas se muestran en la tabla 45 y se observa que se obtienen depósitos catódicos con superficies más suaves y mejores propiedades físicas trabajando a menor densidad de corriente.

Tabla 45. Valores medios de morfología del depósito

Variable	D.C.= 300 A/m ²	D.C.= 1.500 A/m ²
Morfología depósito (1 a 5) (media de 4 experimentos)	4,8	2,5

Desplacado del depósito

Los valores obtenidos en los ocho ensayos del estudio factorial para esta variable se presentan en la tabla 46. Las características y facilidad de desplazado del depósito obtenido se ha valorado en una escala de 1 a 5 para cada ensayo, siendo el valor mínimo de 1 para los depósitos que no se pueden desplazar de la chapa catódica que ha servido de sustrato y el valor máximo de 5 para aquellos que se desplazan fácilmente.

Tabla 46. Respuesta: Facilidad de desplazado (1 a 5)

Densidad de corriente, A/m ²	300		1.500	
Concentración de Ni, g/l	10	40	10	40
Cátodo de Hierro:	1	1	2	2
Cátodo de Titanio:	4	1	4	3

Los resultados obtenidos indican que la facilidad de desplazado varía con el tipo de cátodo, con significación estadística del 90% (tabla A-4.5 del Anexo).

Los valores medios referidos a las propiedades de desplazado del depósito para ambos tipos de cátodos estudiados se muestran en la tabla 47. Los depósitos sobre la chapa de hierro prácticamente no son desplazables, mientras que sobre titanio estas propiedades mejoran, sin llegar a ser óptimas. En definitiva, estos datos indican que los cátodos de hierro que se utilicen en este proceso han de reemplazarse por otros nuevos en cada ciclo de electrodeposición, quedando la chapa de hierro adherida a la aleación electrodepositada y siendo reciclables en su conjunto como chatarra metálica de ferroníquel.

Tabla 47. Valores medios de desplazado del depósito

Variable	Cátodo de Hierro	Cátodo de Titanio
Desplacado del depósito (1 a 5) (media de 4 experimentos)	1,5	3,0

Conclusiones del estudio factorial

Basándose en los resultados del estudio factorial son destacables las siguientes conclusiones:

- En relación a la eficacia faradéica y a la morfología del depósito, los cátodos de hierro presentan mejores prestaciones que los de titanio, siendo además mucho más baratos, por lo que son finalmente seleccionados para esta aplicación.
- La densidad de corriente más favorable es aquella que conduce a un voltaje de celda que no sea excesivo (y por ende a un consumo aceptable de electricidad, kWh/kg metal depositado) y a un depósito que no tenga aspecto rugoso o dendrítico por el riesgo de provocar cortocircuitos. Puede decirse que 1.500 A/m^2 es excesivamente alta en base a los resultados experimentales obtenidos. Se determinará más adelante cuál es la densidad de corriente óptima.
- Cuando se trabaja a mayor concentración de níquel en el catolito y a mayor densidad de corriente se aumenta la proporción de níquel en la aleación electrodepositada, pudiéndose obtener depósitos catódicos con composición similar al invar.
- Centrándose en los cátodos de hierro, los datos experimentales indican que es posible obtener aleaciones tipo invar, con contenido de níquel en el entorno de 30-40%, trabajando en un catolito con contenido de hierro(III) y níquel adecuados y ajustando asimismo la densidad de corriente a un valor por encima de 300 A/m^2 . Este efecto se estudia seguidamente en mayor detalle.

3.4.5.2. Efecto de la densidad de corriente

El objetivo de estos ensayos ha sido determinar el efecto de la densidad de corriente sobre las prestaciones de la celda y la morfología del depósito. Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- Cátodo: Hierro.

- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Diafragma D-1.
- Temperatura: 60 °C.
- Composición del catolito: 155 g/l Fe(II), 30 g/l Fe(III), 10 g/l Ni.
- Composición del anolito: 180 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A-5 del Anexo, y se recogen de forma resumida a continuación, siendo destacable que la densidad de corriente por encima de 500 A/m² empeora la morfología de la aleación electrodepositada, originando un depósito rugoso. Por otro lado, el voltaje de celda sube con pendiente más elevada por encima de los 750 A/m².

Tabla 48. Efecto de la densidad de corriente sobre la electrolisis

Ensayo n°	D. C. (A/m ²)	Voltaje celda (V)	Composición depósito Fe/Ni (%)	Morfología depósito
19	300	2,9	95,4/4,6	Liso
27	500	3,2	95,2/4,8	Liso
28	750	3,4	95,3/4,7	Rugoso
29	1000	3,8	95,8/4,2	Rugoso
23	1500	4,8	96,3/3,7	Rugoso

- En definitiva, parece que elegir una densidad de corriente en el entorno de 500 A/m² permite trabajar en unas condiciones seguras en cuanto a morfología del depósito y con un voltaje de celda aceptable, en torno a 3,2 V (figura 24).

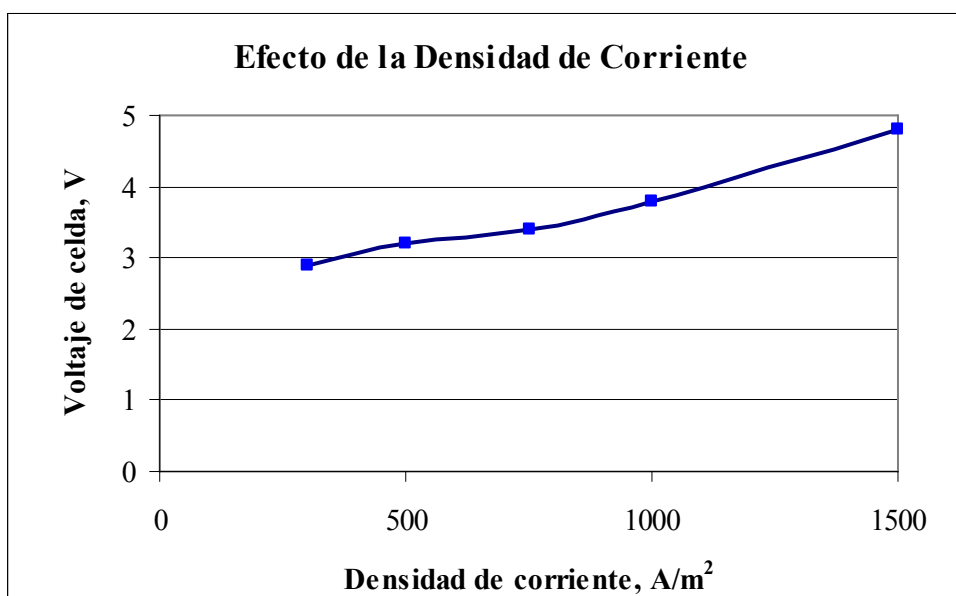


Figura 24. Voltaje de celda en función de la densidad de corriente

3.4.5.3. Efecto de la temperatura

El objetivo de estos ensayos fue determinar el efecto de la temperatura sobre las prestaciones de la celda y la morfología del depósito. Las condiciones operativas fueron las siguientes:

- Cátodo: Hierro.
- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Diafragma D-1.
- Densidad de corriente: 500 A/m².
- Temperatura: 60, 70 y 80 °C.
- Composición del catolito: 155 g/l Fe(II), 30 g/l Fe(III), 10 g/l Ni.
- Composición del anolito: 180 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A-6 del Anexo, y se recogen de forma resumida en la tabla 49.

Tabla 49. Efecto de la temperatura sobre la electrolisis

Ensayo n°	Temperatura (°C)	Voltaje celda (V)	Composición depósito Fe/Ni (%)	Morfología depósito
27	60	3,2	95,2/4,8	Liso
30	70	2,8	86,0/14,0	Liso
31	80	2,6	79,9/20,1	Liso

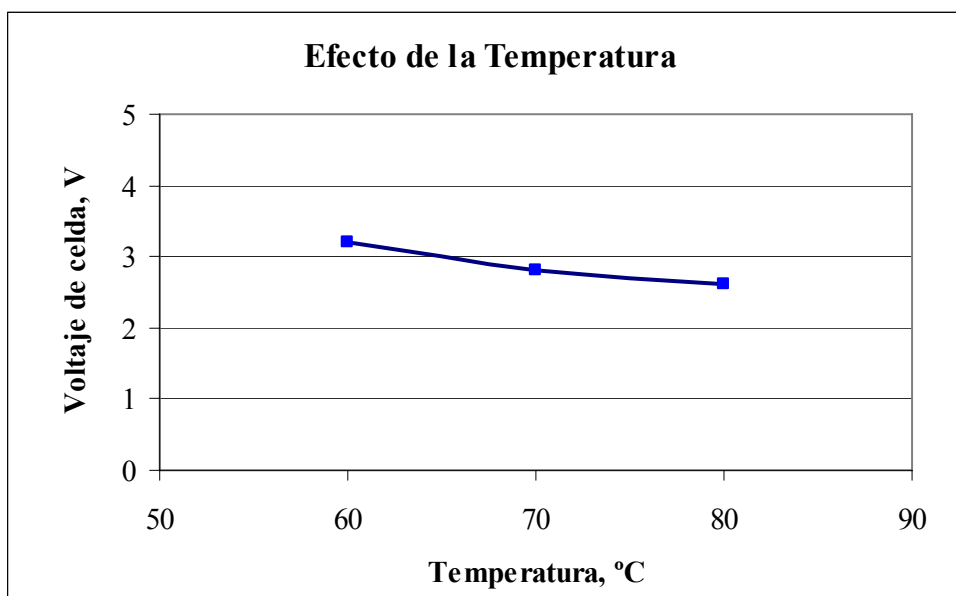


Figura 25. Efecto de la temperatura sobre el voltaje de celda

Las principales conclusiones obtenidas en esta parte del estudio son las siguientes:

- Este proceso electrolítico trabaja de forma eficiente en el intervalo de 60 a 80 °C, sin que se detecten efectos negativos. Por otro lado, el voltaje disminuye lentamente a medida que sube la temperatura debido principalmente al aumento de conductividad eléctrica.
- Se elige trabajar en el entorno de 60 a 70 °C porque los materiales (sobre todo los termoplásticos) se comportan mejor y ofrecen más resistencia química y mecánica a más baja temperatura.

3.4.5.4. Efecto combinado de Fe(III) y Ni en el catolito

Se realizó una serie de experimentos de electrolisis para estudiar la influencia que tiene la concentración de los iones Fe(III) y Ni(II) en el catolito sobre la morfología y composición de las aleaciones de Fe-Ni en este complejo sistema electroquímico.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Cátodo: Hierro.
- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Diafragma D-1.
- Temperatura: 60 °C.
- Densidad de corriente: 500 A/m².
- Composición del anolito: 180 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 35 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

Se trabajó en celda de diafragma, variando la relación [Fe(III)]/[Fe_{TOTAL}] en el catolito a dos niveles de níquel, 20 y 30 g/l, y manteniendo constante los otros parámetros operativos. Se estudiaron varias variables de interés, resumiéndose los resultados obtenidos en la tabla 50 y de forma gráfica en la figura 26. En la tabla A-7 del Anexo se incluyen los datos experimentales obtenidos en forma detallada.

Tabla 50. Efecto de la concentración de Fe(III) y Ni en el catolito

ENSAYO N°:	32	33	34	35	36	37	38
[Ni] en el catolito:	20 g/l				30 g/l		
[Fe(III)]/[Fe _{Total}] en el catolito, %:	2,6	7,8	13,2	18,4	2,6	7,8	13,2
Voltaje de celda, V	3,2	3,2	3,3	3,2	3,1	3,2	3,2
Consumo energía, kWh/kg	3,2	3,8	5,4	9,8	3,1	4,0	5,1
Eficacia faradáica, %	99,2	99,4	99,1	99,6	99,3	99,2	99,5
Eficacia depósito de metales, %	94,7	79,2	57,9	30,7	95,4	76,0	60,6
Composición depósito, %Ni	13,1	19,7	31,0	41,8	25,2	34,5	46,0
Morfología del depósito	Liso en todos los ensayos						

Los resultados expuestos permiten destacar las siguientes observaciones:

- El primer punto destacable es que el contenido de Fe(III) en el catolito es una de las variables que más influye en este sistema electroquímico, siendo uno de los descubrimientos más importantes de este trabajo de investigación.

- Otro aspecto relevante es que la eficacia faradéica total es próxima al 100% en todos los casos (oscila del 99.1% al 99.6%); por tanto, sólo se consume la energía eléctrica en dos tipos de reacciones: (1) la reducción de iones férricos a ferrosos; y (2) la electrodeposición de la aleación de Fe+Ni, siendo la formación de hidrógeno (ineficacia catódica) prácticamente despreciable.
- La eficacia faradéica (energía consumida) de electrodeposición de metales baja a medida que aumenta el contenido de Fe(III) en el catolito; es decir, se consume electricidad de manera preferente (pero no exclusiva) en reducir iones Fe(III) cuanto mayor es su concentración en el medio, oscilando dicho consumo entre el 4% y el 70% de la energía eléctrica suministrada a la celda en estas condiciones operativas.
- La formación del depósito catódico de Fe+Ni tiene lugar en presencia de iones férrico, llegándose a un equilibrio donde la energía eléctrica se reparte entre la reducción de Fe(III) a Fe(II) y la reducción de ambos metales, Fe(II) y Ni(II), para dar el depósito catódico. Son reacciones electroquímicas simultáneas y competitivas.
- La presencia de iones férricos en el catolito tiene una influencia decisiva sobre la composición del depósito obtenido y su morfología. Por un lado, favorece la formación de placas homogéneas y lisas, y por otro lado, controla la composición del depósito metálico. Se puede definir un intervalo de trabajo aproximado entre 10 y 30 g/l de Fe(III), como se aprecia en la figura 26, que producen un depósito de composición similar al invar, lo que supone un hallazgo fundamental de este trabajo de tesis doctoral. A continuación se determinará cuál es la concentración óptima de Fe y Ni en el catolito que conduce a un consumo mínimo de energía eléctrica.

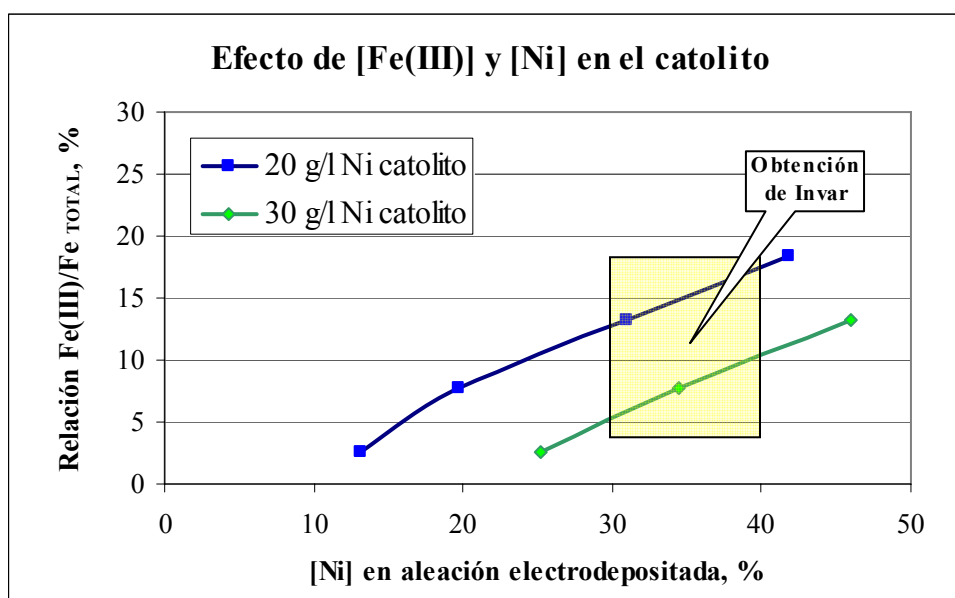


Figura 26. Efecto de [Fe(III)] en el catolito sobre la composición del depósito

3.5.5.5. Composición óptima del catolito

Basándose en los resultados experimentales anteriores se ha realizado un diseño conceptual del nuevo proceso electrolítico integrando la etapa de regeneración y la etapa de grabado químico según se observa en el esquema de la figura 27, y se ha confeccionado un balance de materia empleando una hoja de cálculo electrónica Excel.

Si observamos la figura 26 y trazamos una línea paralela al eje de ordenadas en el valor 36% Ni (composición invar) obtenemos dos puntos (ver figura 28). En cada punto se ha considerado un salto de níquel de 5, 10 y 20 g/l entre la lejía que se alimenta y el catolito, definiéndose así los seis casos de estudio que se resumen en la tabla 51.

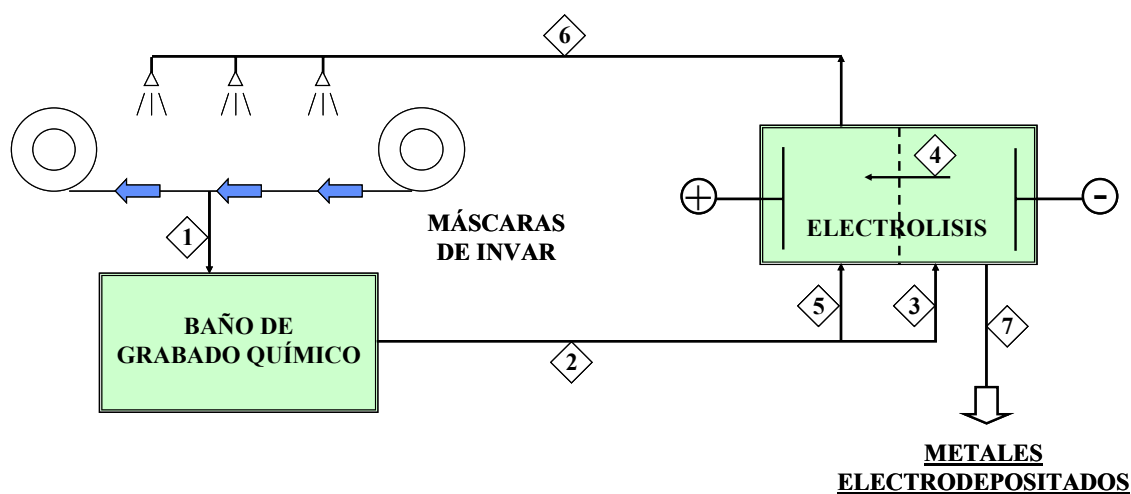


Figura 27. Diagrama conceptual de la regeneración electrolítica

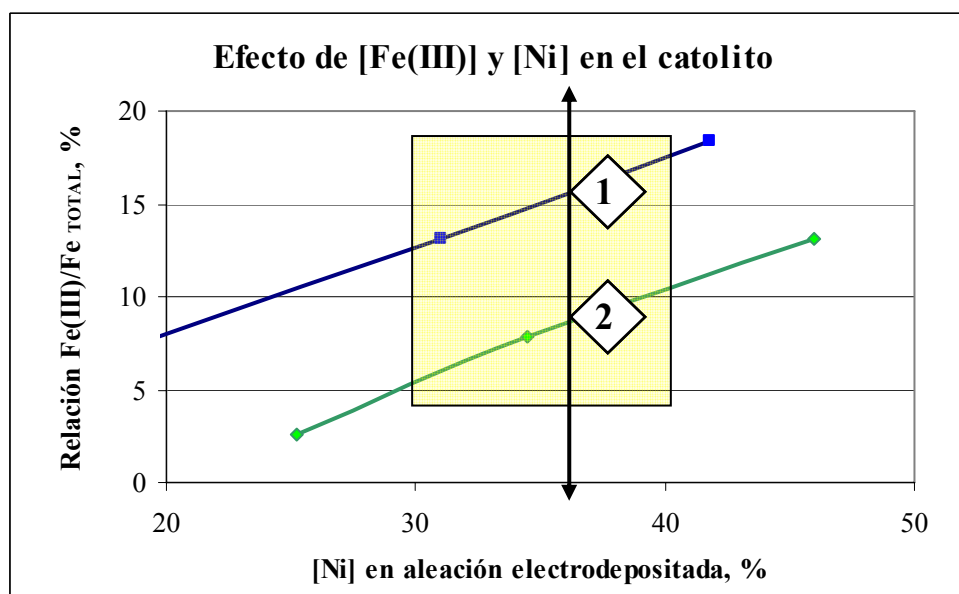


Figura 28. Condiciones operativas para obtener un depósito invar

Tabla 51. Casos seleccionados para el análisis conceptual del proceso

20 g/l Ni en catolito	g/l Ni Lejía entrada		30 g/l Ni en catolito	g/l Ni Lejía entrada
Caso 1a	25		Caso 2a	35
Caso 1b	30		Caso 2b	40
Caso 1c	40		Caso 2c	50

Se ha realizado el balance de materia aplicado a cada uno de los casos, simulando condiciones de proceso estacionarias, obteniéndose los siguientes resultados que se muestran en la tabla 52 y que se incluyen de forma detallada en las tablas A.8.1 a A.8.6 del Anexo.

Tabla 52. Condiciones y resultados del balance de materia aplicado a cada caso

CONDICIONES Y PARÁMETROS	Caso 1a	Caso 1b	Caso 1c	Caso 2a	Caso 2b	Caso 2c
Eficacia catódica (%)	100	100	100	100	100	100
Eficacia anódica (%)	100	100	100	100	100	100
Voltaje de celda (V)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Densidad de corriente (A/m ²)	500	500	500	500	500	500
Lejía a regeneración (g/l): Ni	25,0	30,0	40,0	35,0	40,0	50,0
Fe(II)	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4
Fe(III)	201,6	201,6	201,6	201,6	201,6	201,6
Cl ⁻	12,5	12,7	13,0	12,8	13,0	13,3
Catolito agotado (g/l): Ni	20,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0
Fe(II)	180,7	173,2	158,3	197,9	189,7	173,4
Fe(III)	34,4	33,0	30,1	17,2	16,5	15,1
Lejía regenerada (g/l): Ni	24,8	29,6	39,4	34,8	39,6	49,4
Fe(II)	20,8	19,6	17,9	20,9	19,8	18,2
Fe(III)	202,8	203,7	205,0	202,7	203,6	204,8
Cl ⁻	12,5	12,7	13,0	12,8	13,0	13,3
Compos. depós. catódico (%): Ni	36	36	36	36	36	36
Fe	64	64	64	64	64	64
Eficacia faradámica (%):						
Electrodeposición metales	24,0	24,5	38,9	22,9	22,8	36,9
Reducción de Fe(III)	86,0	75,5	61,1	87,1	77,2	63,1
Consumo energía (kWh/kg metal)	23,5	13,5	8,5	25,6	14,5	9,0

- Puede observarse que el consumo de energía es tanto menor cuanto mayor es el salto de níquel entre la lejía que entra a regeneración y el catolito agotado, con un mínimo de 8,5 kWh/kg metal electrodepositado para el Caso N° 1c, donde el salto de níquel es de 40 g/l a 20 g/l.
- Teniendo en cuenta que la concentración máxima de níquel aceptable para la línea de fotograbado es de 40 g/l Ni quiere decirse, por ejemplo, que el Caso N° 2c queda fuera del intervalo de operación. Por tanto, es recomendable que el contenido de níquel en el catolito agotado no supere los 20 g/l Ni.
- En conclusión, resulta que la composición de la lejía y del catolito de salida de la celda debe oscilar entre los siguientes valores aproximados (tabla 53) para asegurar la obtención de una aleación electrodepositada de composición similar a invar.

Tabla 53. Composición más favorable para los electrolitos indicados

CORRIENTE	Fe(III), g/l	Fe(II), g/l	Ni, g/l
Lejía agotada a regeneración	200-210	<20	35-40
Catolito agotado	25-30	150-170	15-20

3.6. ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN

Con objeto de dar solidez a los resultados anteriores, se realizaron varios ensayos trabajando con una duración de 24 horas, simulando condiciones de proceso estacionarias.

La configuración de la celda y del experimento de electrolisis fue la siguiente:

- Cátodo: Hierro.
- Ánodo: Grafito G-1.
- Separador: Diafragma D-1.
- Temperatura: 60 °C.
- Tiempo de electrodeposición: 24 h.
- Densidad de corriente: 500 A/m².
- Composición catolito inicial: 155 g/l Fe(II), 30 g/l Fe(III), 20 g/l Ni.
- Composición lejía agotada: 200 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni.
- Caudal anolito, catolito: 4 renovaciones por hora.

Para estos ensayos de larga duración se operó la celda de la siguiente manera:

- Desde el tanque de catolito, éste se recircula continuamente sobre el compartimento catódico de la celda a la velocidad de flujo indicada de 4 renovaciones por hora.
- Se alimenta al tanque de catolito una cantidad de lejía agotada equivalente a la masa de metales que se reducirá por hora teniendo en cuenta un salto de 40 a 20 g/l de Ni, es decir, unos 20 mililitros a la hora.

- Se hace pasar un volumen de catolito a través del diafragma hacia el compartimento anódico mediante succión creada por un pequeño vacío. Este volumen de catolito es prácticamente igual al volumen de lejía agotada agregada al tanque de catolito; es decir, se trabaja manteniendo constante el volumen de catolito.
- Se alimenta al compartimento anódico (ambos semiánodos) un flujo de lejía agotada de 4 renovaciones por hora, es decir, unos 500 mililitros a la hora. En estas condiciones operativas se consigue una oxidación de Fe(II) entre la lejía agotada y la lejía regenerada de unos 5 g/l, aproximadamente.
- De esta forma se cierra perfectamente el balance de materia y el equilibrio químico entre metales disueltos en la planta de grabado químico ("x" kg/h) y metales electrodepositados en la nueva celda de regeneración electrolítica ("y" kg/h); siendo "x" igual "y".

Los resultados obtenidos se incluyen de manera detallada en el Anexo (Tabla A.9). Para uno de los ensayos considerado representativo se resumen en la tabla 54.

Tabla 54. Valores medios de electrolisis en continuo (24 horas)

PARÁMETROS	VALOR
Voltaje de celda, V	3,29
Voltaje catódico (nhe), V	0,78
Voltaje anódico (nhe), V	1,11
Eficacia faradáica total, %	99,5
Eficacia faradáica para reducir Fe(III), %	61,8
Eficacia faradáica para depositar metales, %	37,7
Consumo energía, kWh/kg (Fe+Ni)	8,2
Composición depósito, %Fe / % Ni	62,9 / 37,1
Morfología depósito	Liso

La morfología del cátodo fue muy buena, completamente lisa, como puede apreciarse en una de las placas mostradas en la figura 29. El espesor es de 4 milímetros.



Figura 29. Placa catódica de un ensayo de laboratorio de 24 horas

Es destacable que la celda electrolítica funcionó de manera estable y sin ningún tipo de problema durante las 24 horas, lo que demuestra la simplicidad operativa del nuevo proceso electrolítico desarrollado. Se realizó un control analítico cada cuatro horas, tomando una muestra de catolito agotado y de salida de anolito (lejía regenerada). Los resultados obtenidos se representan en la gráfica siguiente. En ningún momento se detectó formación de cloro en el ánodo.

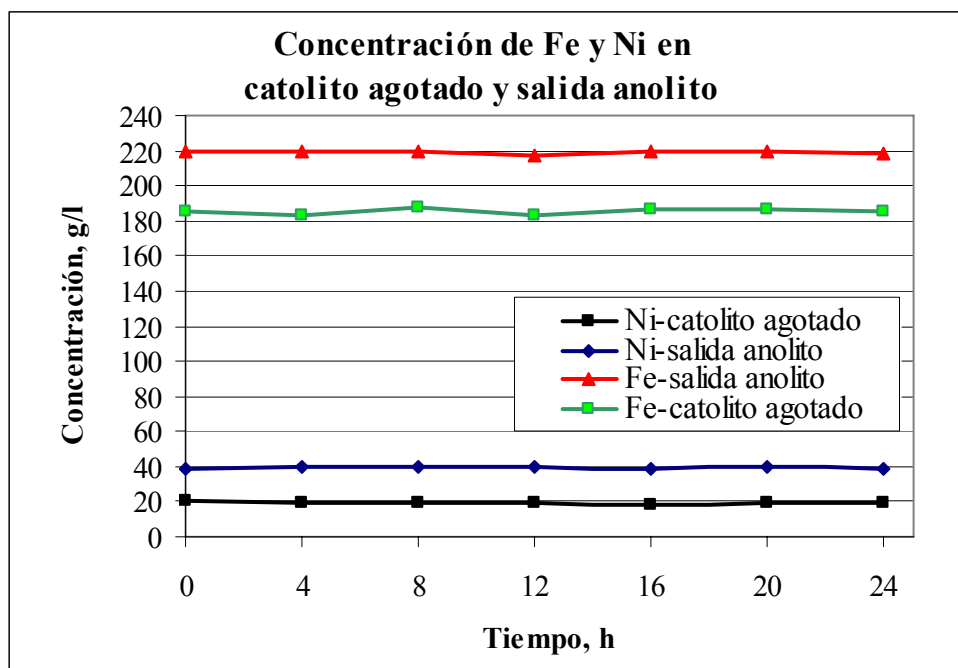


Figura 30. Ensayo de 24 horas. Composición de catolito y anolito (salida)

Igualmente, los datos eléctricos fueron también muy estables durante todo el tiempo de electrolisis, como muestra la figura 31.

Teniendo en cuenta la conductividad del catolito y del anolito y la geometría de la celda se determinaron los voltajes parciales que componen el voltaje de celda (ver tabla 55).

Tabla 55. Descomposición del voltaje de celda en voltajes parciales

ELEMENTO DE LA CELDA	VOLTAJE PARCIAL (V)
Ánodo (nhe)	1,11
Anolito	0,40
Diafragma	0,25
Catolito	0,75
Cátodo (nhe)	0,78
VOLTAJE DE CELDA	3,29

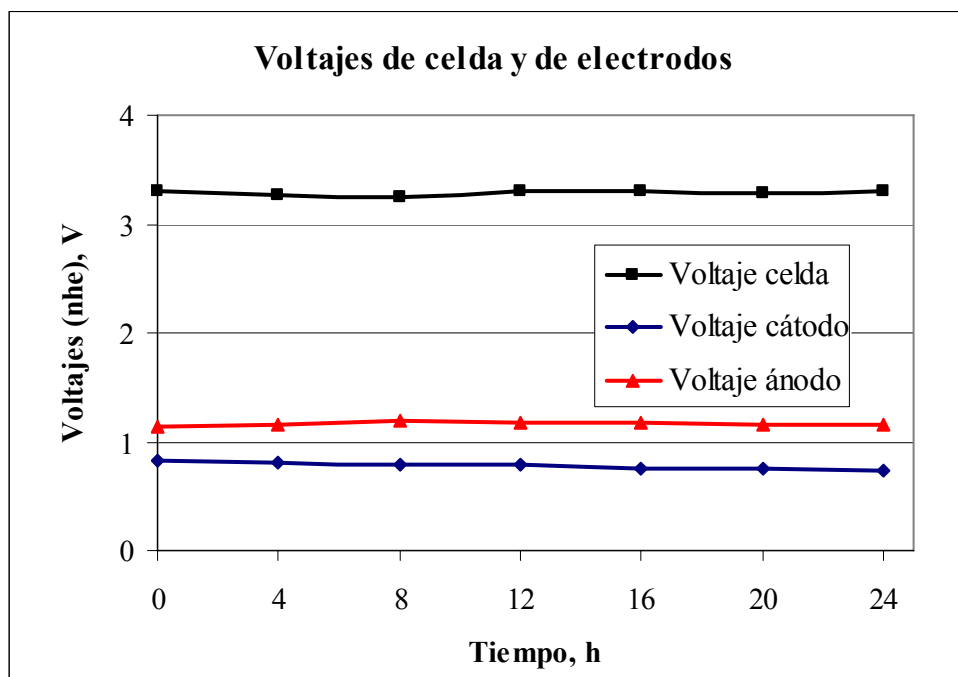


Figura 31. Ensayo de 24 horas. Voltaje de celda y de electrodos

Como conclusiones relevantes de los ensayos en continuo se pueden destacar:

- No se detectó evolución de cloro en ningún momento.
- Se obtuvo depósitos con buena morfología, suaves y lisos, con una composición bastante aproximada a la aleación invar.
- El consumo energético fue aproximadamente de 8 kWh por kg de metal depositado, para un voltaje de celda de 3.3 V.
- Estos resultados tan favorables en ensayos de 24 horas de operación y el buen funcionamiento del prototipo de celda de 50 cm² sentaron unas bases sólidas para pasar con muy buenas expectativas a la siguiente fase de experimentación a escala de planta piloto.



CAPÍTULO 4

PRUEBAS EN PLANTA PILOTO

Las pruebas en planta piloto han tenido como objetivo primordial la confirmación de los resultados experimentales previos y de las prestaciones del nuevo proceso electrolítico trabajando a una escala 10 veces superior a la de laboratorio y alimentando una muestra real de lejía agotada procedente de una planta industrial de fabricación de máscaras de invar. Para ello, se ha diseñado y construido un nuevo prototipo de celda electrolítica con electrodos de 500 cm² de superficie efectiva.

Se presenta en este capítulo los resultados obtenidos en la planta piloto que ha incluido dos campañas de operación:

- 1) Campaña de puesta en marcha. Realización y superación de pruebas mecánicas e hidráulicas, obteniendo un primer conjunto de datos operativos. Al final, la planta quedó dispuesta para operar sin problemas en la siguiente campaña.
- 2) Campaña de confirmación. El objetivo fue operar durante 100 horas seguidas en condiciones estacionarias para confirmar los datos y prestaciones obtenidas a escala de laboratorio y los parámetros de diseño requeridos para un posible escalado de la nueva tecnología desarrollada con un mínimo riesgo.

4.1. DISEÑO Y MONTAJE DE LA PLANTA PILOTO

Es destacable la simplicidad de montaje y de operación de este nuevo proceso electrolítico pese a la complejidad de las reacciones electroquímicas y los fenómenos de transporte de materia que tienen lugar durante su funcionamiento. En la figura 32 se presenta un diagrama conceptual de la configuración de la planta piloto.

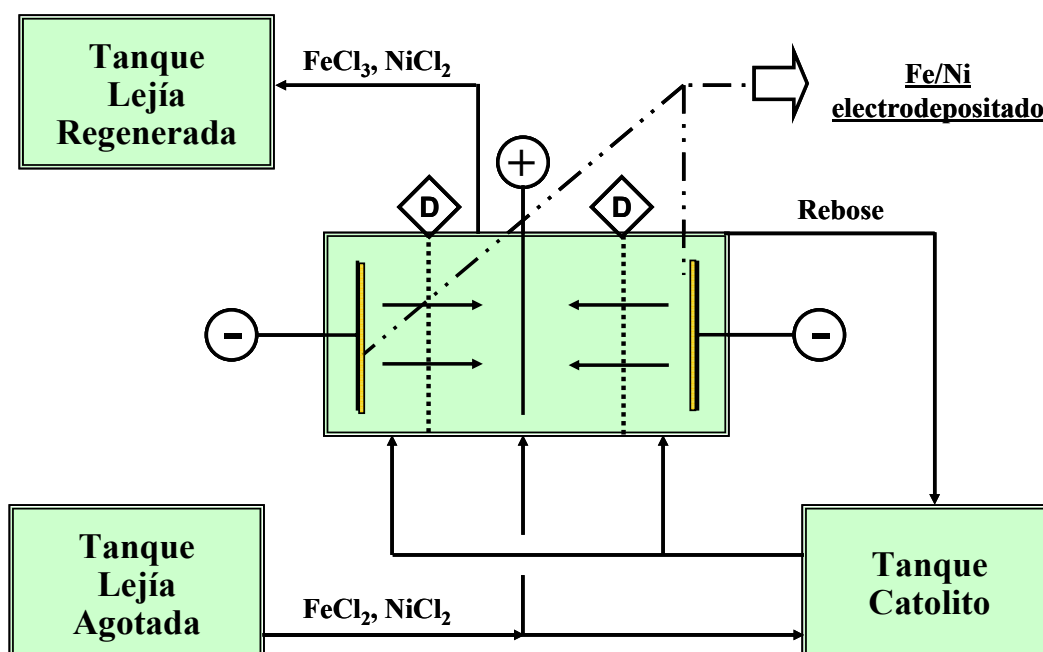


Figura 32. Configuración de la planta piloto

La instalación piloto incluye los siguientes equipos:

- Celda de electrolisis. La celda es una cuba en forma de paralelepípedo que aloja un ánodo y dos cátodos (trabajando como semi-cátodos), además de los sistemas de entrada y de salida del catolito y del anolito. El ánodo de grafito está ubicado en el interior de un marco de plástico (polipropileno) que está sellado y sólo permite el paso de electrolito a través de los diafragmas que cubren sus dos caras enfrentadas a los cátodos. Las características del prototipo de celda electrolítica se resumen en la tabla 56.

Tabla 56. Características de la celda de electrolisis piloto

Características	Valor
Modelo de celda	Un ánodo / Dos semicátodos
Compartimentos de electrodos	Compartimento catódico abierto Compartimento anódico cerrado
Separador	Diafragma D-1
Cátodo	Acero al carbono
Ánodo	Grafito G-1
Capacidad compartimentos catódicos	3 litros
Capacidad marco anódico	1 litro
Área activa de electrodos	500 cm ²
Separación entre electrodos	30 mm
Caudal de catolito	1 renovación/hora del compartimento catódico, equivalente a 60 l/h*m ²
Caudal de anolito	4 renovaciones/hora del compartimento anódico, equivalente a 80 l/h*m ²

La entrada de electrolito al compartimento catódico se realiza por la parte inferior mediante un distribuidor que divide el caudal entre las dos zonas interelectródicas cátodo-ánodo, y rebosa por la parte superior de la cuba, por lo que el catolito sigue un modelo de flujo ascendente y la agitación se controla simplemente variando la velocidad lineal del flujo alimentado. El modelo hidrodinámico de flujo es de tipo laminar.

La entrada de electrolito al marco anódico es también por la parte inferior y sale por la parte superior con la ayuda de un pequeño vacío, que es la herramienta que se utiliza para controlar el caudal de catolito que pasa al compartimento anódico a través del diafragma. La agitación se controla variando la velocidad de flujo (caudal) del anolito que entra al compartimento anódico.

Para mantener constante la temperatura de trabajo en la celda ésta se haya sumergida en un baño de agua caliente equipado con control de temperatura.

- Tanque de catolito. Tiene conectada una bomba de entrada de catolito a la cuba y recoge el rebose de la misma en circuito cerrado. A este tanque se alimenta un volumen de la lejía agotada en proporción equivalente a la carga eléctrica suministrada a la celda; dicho volumen de líquido pasa a través del diafragma hacia el compartimento anódico mediante un pequeño vacío. De esta forma tan sencilla se

controla el funcionamiento de la celda: manteniendo constante el nivel en el tanque de catolito.

- Tanque de lejía agotada. Lleva conectada una bomba que alimenta al compartimento anódico (entrada de anolito) a una velocidad de flujo determinada en conformidad con el balance de materia nominal.
- Tanque de lejía regenerada (salida de anolito). Recoge el anolito que sale del ánodo y mantiene al mismo tiempo el sello hidráulico de la aspiración de vacío a la salida del ánodo. Con objeto de detectar la formación de cloro se hacen burbujear los gases anódicos a través de un matraz conteniendo una disolución de hidróxido sódico. La generación de cloro se mide en base a la concentración de iones cloruros en la disolución de sosa.
- Rectificador autorregulable. Trabaja a intensidad constante para mantener fija la densidad de corriente que se alimenta a la celda.
- Contador de amperios. Está instalado entre el rectificador y la celda y va contabilizando la carga eléctrica que se alimenta a la celda con el tiempo. Como valor de contraste también se intercala un “shunt” calibrado y su medida se va almacenando en el sistema de adquisición de datos y se integra con el tiempo.
- Voltímetro. Indica el voltaje de celda, y se utiliza también para medir el potencial de los electrodos (ánodo y cátodos) combinado con un electrodo estándar de calomelanos.
- Sistema de adquisición de datos. Opera en continuo y en tiempo real. Los datos almacenados se descargan en una hoja de cálculo Excel al final de cada ensayo (desplacado tras 24 horas de operación) de la planta piloto para su posterior elaboración.

En la figura 33 se muestra una fotografía de la celda electrolítica y de los electrodos (Para ver mejor el marco anódico se ha retirado el cátodo delantero, mientras que el cátodo trasero se ha levantado ligeramente).

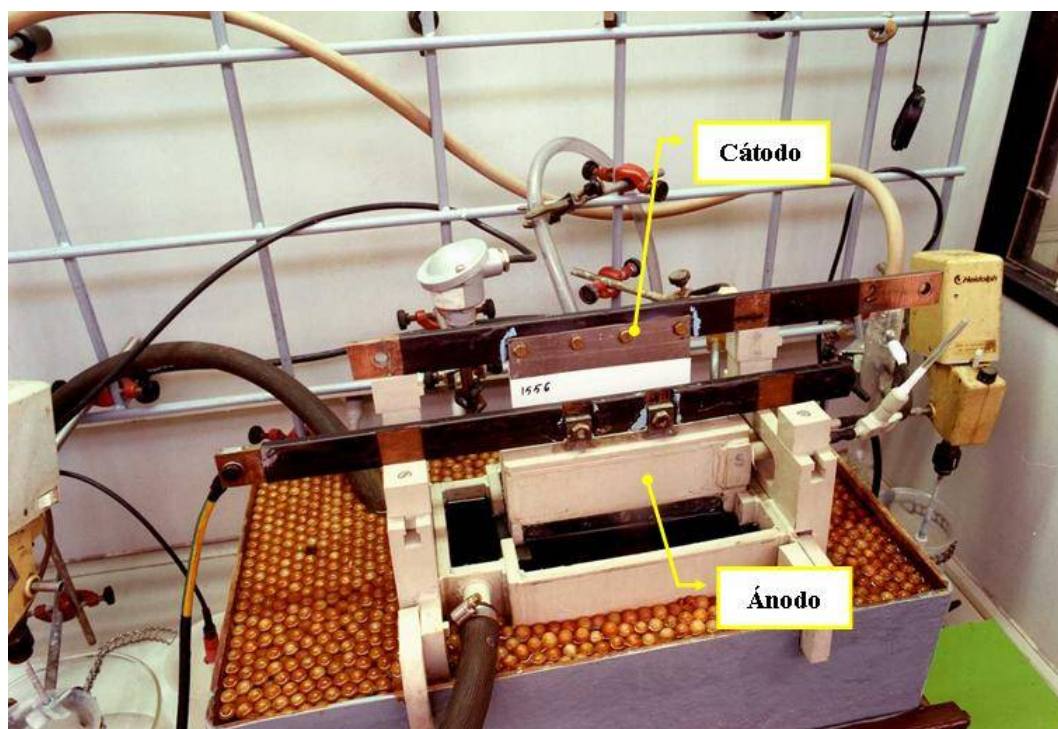


Figura 33. Celda piloto y sus componentes: ánodo y cátodo

En las figuras 34 y 35 se presenta el montaje del prototipo de celda piloto junto con los equipos principales.

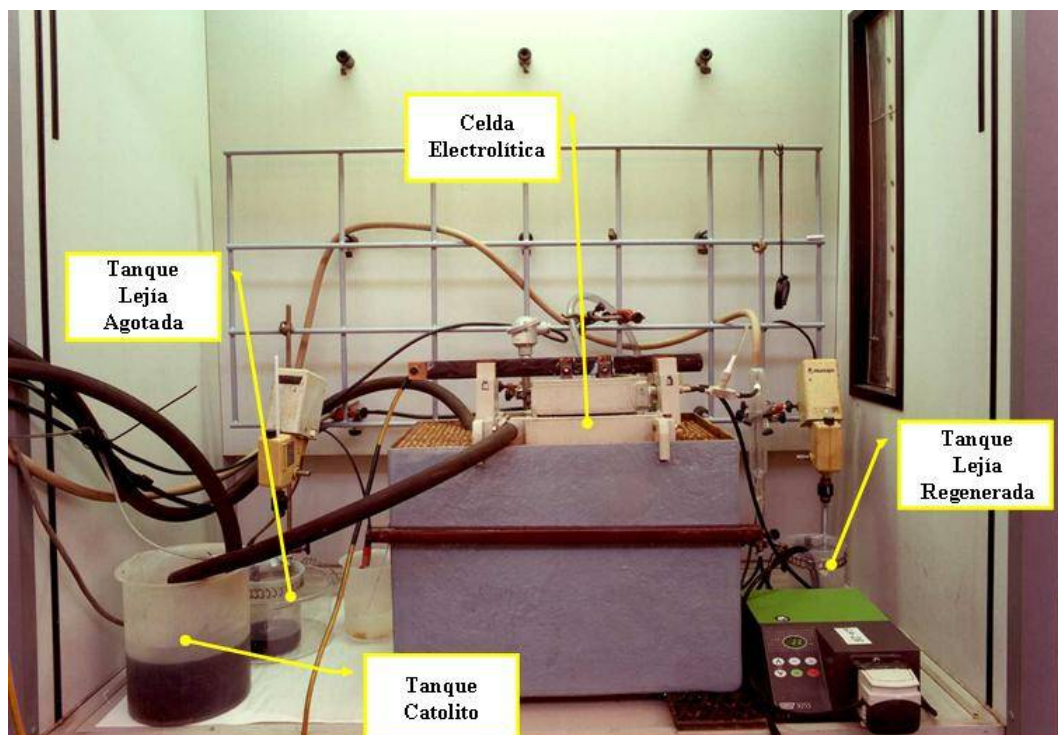


Figura 34. Celda piloto y los equipos principales asociados



Figura 35. Vista en conjunto de la planta piloto

4.2. FUNCIONAMIENTO Y CONTROL DE LA PLANTA PILOTO

Tanto los métodos analíticos como el procedimiento operativo de cada ensayo de electrolisis a nivel piloto han sido bastante similares al realizado anteriormente en los ensayos con la celda de laboratorio, y se describe brevemente a continuación.

- Se monta la cuba electrolítica y se coloca primero el marco anódico que contiene el ánodo en su interior realizando las conexiones hidráulicas de entrada y salida de anolito. A continuación se colocan los cátodos en la celda, habiéndose pesado previamente en seco.
- Se rellena la cuba y el tanque de catolito con un electrolito que tiene una composición nominal, en conformidad con el balance de materia preliminar. Se llena seguidamente el tanque de lejía agotada de entrada al ánodo con la muestra real de lejía.
- Se calienta la celda hasta la temperatura de consigna, manteniendo constante la temperatura mediante resistencias eléctricas unidas a un lazo de control.
- Se comienza a recircular el catolito y se alimenta anolito hasta que comienza a salir del ánodo. Se pone en marcha el sistema de vacío para el ánodo y se conectan los equipos de control: voltímetro, integrador de amperios, y sistema de adquisición de datos.

- Se pone en marcha el rectificador a una determinada intensidad y se autorregula para mantener constante la densidad de corriente seleccionada. Se pone a cero el cronómetro y comienza el tiempo de electrolisis.

El proceso electrolítico se sigue y se controla durante todo el tiempo de operación previsto, teniendo especial cuidado en mantener fijos los caudales de las bombas, el vacío y el nivel del tanque de catolito, asegurando de esta forma sencilla el funcionamiento estable del circuito hidrodinámico y las condiciones estacionarias del proceso electroquímico.

Los datos eléctricos se almacenan de manera continua mediante el sistema de adquisición de datos, así como los datos de temperatura, y se vuelcan finalmente en un archivo Excel.

Para controlar el funcionamiento estable del proceso y cerrar el balance de materia se toman muestras cada cuatro horas y se analiza la concentración de hierro y níquel a la entrada y salida del ánodo y el catolito agotado. Por otro lado, la formación de cloro se determina analizando el contenido de cloruros en la disolución de sosa donde se hacen borbotear los gases anódicos.

Una vez transcurrido el tiempo de electrodeposición se desconecta el rectificador, se paran las bombas, los agitadores y el vacío. Se extrae el cátodo, se seca con papel absorbente y se pesa. Se caracteriza la morfología del cátodo en base al aspecto del depósito: suave, rugoso, dendritas, etc., y se ve si es posible desplazar la chapa metálica electrodepositada del cátodo.

Para el análisis del depósito catódico se hacen varios taladros simétricos sobre la chapa, se recogen todas las partículas metálicas y se analiza su contenido de Fe y Ni.

Los parámetros principales que resultan en cada ensayo de electrolisis son los siguientes:

- Voltaje de celda y voltajes parciales de los electrodos, tomando valores medios.
- Morfología del depósito.
- Composición química del depósito.
- Eficacia de oxidación anódica para Fe(II) y Cl^- .
- Eficacia faradéica relativa a la energía consumida en la reducción de Fe(III) y a la energía consumida en la electrodeposición de los metales Fe y Ni.

4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.3.1. Campaña de puesta en marcha

La duración de la campaña fue de 120 horas, trabajando en continuo (24 h/d) durante cinco días. Lo que ha requerido una mayor atención ha sido el funcionamiento de la parte hidrodinámica de la celda, poniendo especial cuidado en el vacío que controla el caudal de paso a través del diafragma.

En general, la planta piloto ha funcionado de manera continua y sin ninguna parada según puede verse en la figura 36 donde se representa el registro de los voltajes frente al

tiempo de operación. Por otro lado, se aprecia que hubo variaciones iniciales en el voltaje, lo que indica que la celda ha necesitado algún tiempo de acondicionamiento.

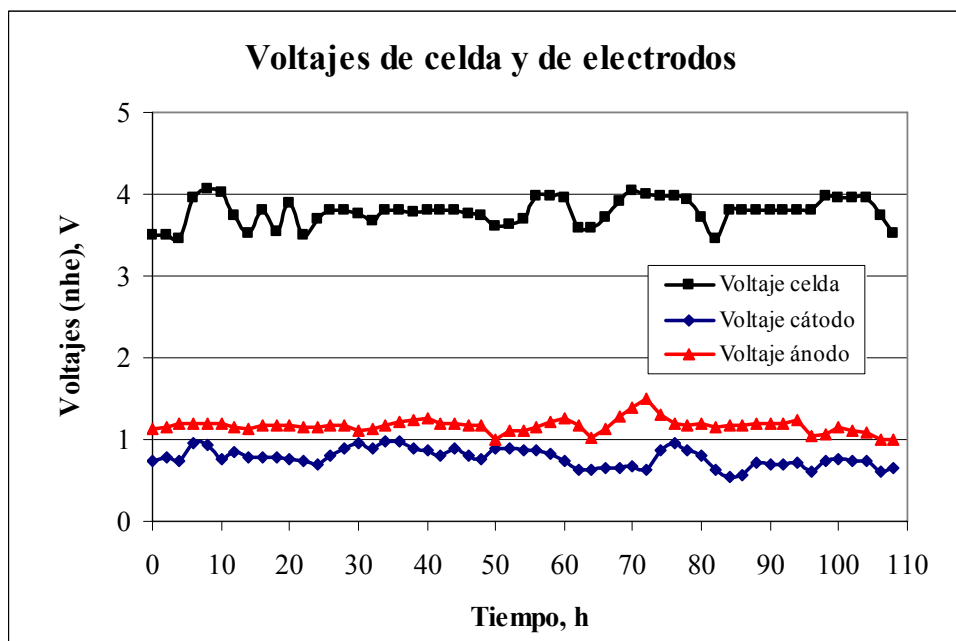


Figura 36. Campaña de puesta en marcha. Voltaje de celda y de electrodos

En esta primera semana de puesta en marcha se considera representativos los datos de dos ciclos de desplacado de 24 horas cuyos resultados se presentan en la tabla A.9 del Anexo y de forma resumida son los siguientes:

Tabla 57. Composición del catolito operando en continuo. Puesta en marcha

Ensayo Nº	Tiempo h	Catolito, g/l		
		Fe(II)	Fe(III)	Ni
Ciclo 1	24	140,7	29,3	17,6
Ciclo 2	24	177,4	29,7	18,5

Tabla 58. Resultados de electrolisis planta piloto. Puesta en marcha

Ensayo Nº	Voltaje celda	Composición depósito, % Fe/Ni	Eficacia faradámica, %		Morfología depósito
	V		Reducir Fe(III)	Depositar metales	
Ciclo 1	3,7	67,0/33,0	53,4	46,1	Liso
Ciclo 2	3,8	61,0/39,0	47,4	52,2	Liso

- La eficacia faradéica es superior al 99,5% y el consumo eléctrico se reparte aproximadamente al 50% entre reducción de Fe(III) y electrodeposición de aleación invar. Las pérdidas de corriente por formación de hidrógeno son, por tanto, despreciables.
- En ningún momento se detectó la formación de cloro.
- La composición del depósito se aproxima a la aleación invar y la morfología de la chapa depositada es suave y lisa, lo que permite afirmar que la celda electrolítica y el proceso en su conjunto se ha comportado de manera satisfactoria.
- La planta quedó lista desde el punto de vista mecánico e hidráulico para operar con fiabilidad en la siguiente campaña.

4.3.2. Campaña de confirmación

La duración de esta campaña también fue de 120 horas, trabajando en continuo (24 h/d) durante cinco días.

El objetivo ha sido trabajar de forma estable, con la única variación de ir incrementando el contenido de níquel en el catolito hasta obtener un depósito de composición aproximada a invar.

Se han obtenido cuatro ciclos o desplazados, tres de ellos de 24 horas y el último de 36 horas, cuyos resultados se presentan en la tabla A.10 del Anexo y de forma resumida en las tablas siguientes:

Tabla 59. Campaña de confirmación. Composición del catolito operando en continuo

Ensayo Nº	Tiempo h	Catolito, g/l		
		Fe(II)	Fe(III)	Ni
Ciclo 3	24	172,8	30,7	14,7
Ciclo 4	24	156,8	26,6	16,3
Ciclo 5	24	152,2	29,1	18,4
Ciclo 6	36	163,9	27,1	18,7

Tabla 60. Campaña de confirmación. Resultados de electrolisis

Ensayo Nº	Voltaje celda	Composición depósito, % Fe/Ni	Eficacia faradéica, %		Morfología depósito
	V		Reducir Fe(III)	Depositar metales	
Ciclo 3	3,8	82,0/18,0	47,3	52,3	Liso
Ciclo 4	3,8	84,0/16,0	48,6	50,9	Liso
Ciclo 5	3,7	70,0/30,0	56,5	43,2	Liso
Ciclo 6	3,6	71,0/29,0	60,3	39,2	Liso

- La eficacia faradáica es superior al 99,5% en todos los ensayos, confirmando una vez más que la formación de hidrógeno es despreciable. El consumo eléctrico es variable según las condiciones de proceso y oscila entre el 40 y el 50% gastado en la electrodeposición de metales mientras que el resto se consume en reducir Fe(III).
- La morfología del depósito es bastante buena como puede verse en la figura 37, con una superficie lisa y pequeños nódulos redondeados, siendo el espesor de 4-5 mm. En general, no ha sido fácil despegar el depósito catódico de las chapas de hierro iniciales, lo que induce a pensar que es preferible reponer cátodos nuevos de chapas de acero al carbono para cada ciclo operativo y no desplazar.

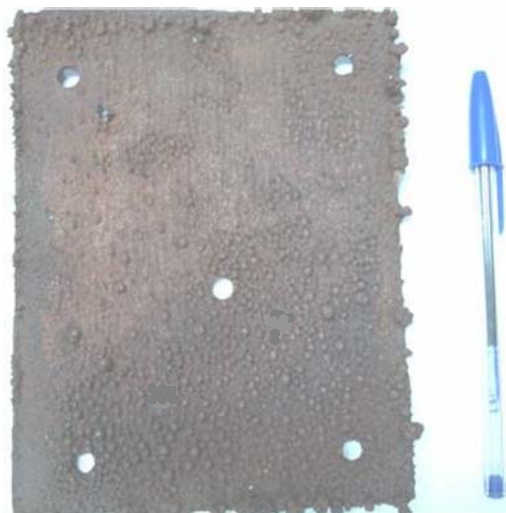


Figura 37. Chapa catódica con orificios para determinar su composición

- En los ciclos 3 y 4 la concentración de Ni en el catolito estaba en torno a 15 g/l y se obtuvo un depósito bajo en níquel, por lo que en los ensayos 5 y 6 se aumentó la concentración de Ni en el catolito hasta 20 g/l Ni, aproximadamente, para favorecer la obtención de un depósito de composición invar. Los resultados alcanzados confirman que la concentración óptima del catolito debe estar próximo a los 20 g/l.
- La composición del anolito de entrada y salida se presenta en la tabla 61. Puede apreciarse que se consigue reducir el nivel de ferroso en la lejía regenerada por debajo de 5 g/l Fe(II), lo que es un resultado ciertamente positivo y que mejora notablemente los datos obtenidos a escala de laboratorio.

Tabla 61. Campaña de confirmación. Composición del anolito operando en continuo

Ensayo Nº	Entrada anolito, g/l			Salida anolito, g/l		
	Fe(II)	Fe(III)	Ni	Fe(II)	Fe(III)	Ni
Ciclo 3	12,0	221,0	32,0	4,8	220,8	31,7
Ciclo 4	12,0	221,0	32,0	4,5	223,9	31,2
Ciclo 5	12,0	221,0	32,0	4,7	227,9	31,4
Ciclo 6	12,0	221,0	32,0	4,3	229,4	31,0

- Además, en ningún momento se detectó la formación de cloro en los gases anódicos, cumpliéndose así unos de los objetivos primordiales de este trabajo.

Los datos operativos más relevantes de esta campaña se muestran en las figuras 38 a 40:

- La operación fue muy estable como se observa en los voltajes de la celda, habiendo sólo variaciones significativas cuando se terminaba cada ciclo y se procedía a la extracción del cátodo y a la puesta en marcha del ciclo siguiente.

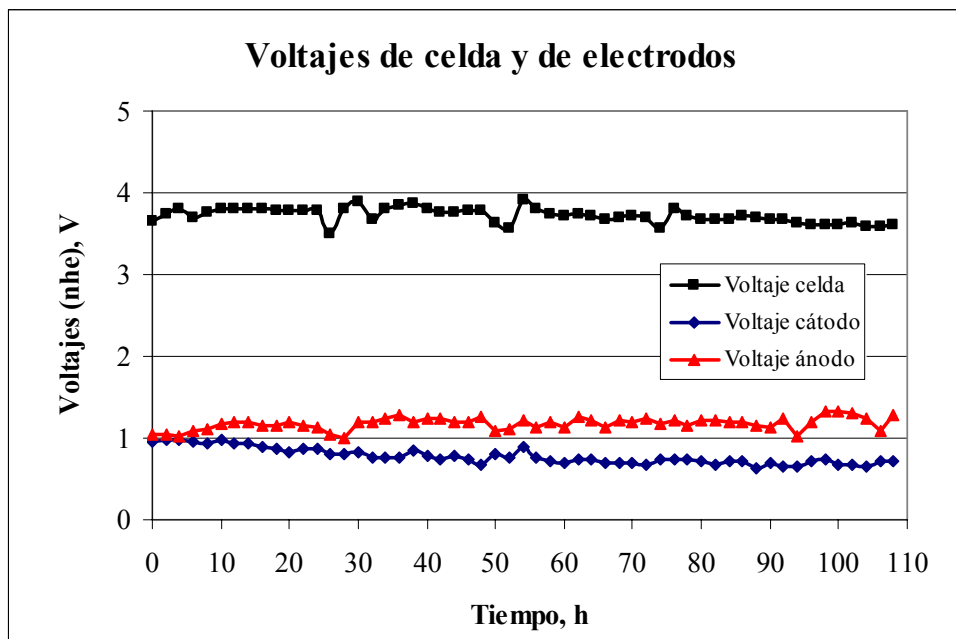


Figura 38. Campaña de confirmación. Voltajes de celda y de los electrodos

- La composición (Fe y Ni) del catolito agotado y anolito regenerado se mantuvo muy constante. La mayor dificultad fue llegar a estabilizar el catolito agotado teniendo en cuenta que a esta escala influye bastante la evaporación y las pequeñas variaciones de caudal, etc.
- Los mismos comentarios anteriores se aplican respecto a la composición de Fe(II) y Fe(III) del catolito agotado y de salida de anolito, es decir, se llegó a un comportamiento estable en general, demostrando una vez más la facilidad de control de este proceso electrolítico y del prototipo de celda de diafragma.
- En la Tabla 62 se muestra el voltaje de celda y los voltajes parciales de la celda piloto de 500 cm², que se corresponden a los valores medios de los cuatro ensayos de confirmación (tabla A.11). Es destacable que los voltajes del ánodo, cátodo y diafragma son bastante similares a los obtenidos anteriormente en el prototipo de celda de laboratorio (tabla 55), pero hay cierto aumento en el voltaje de celda (0,44 V) debido principalmente a factores geométricos (mayor separación entre electrodos) e hidrodinámicos que dan lugar a mayor pérdida óhmica en los electrolitos.

- Por otro lado, el modelo de ánodo utilizado y el tipo de cátodo son bastante semejantes a lo que serían los componentes industriales, por lo que es previsible que el voltaje obtenido de 3,7 V se aproxime bastante al voltaje de un prototipo de celda industrial.

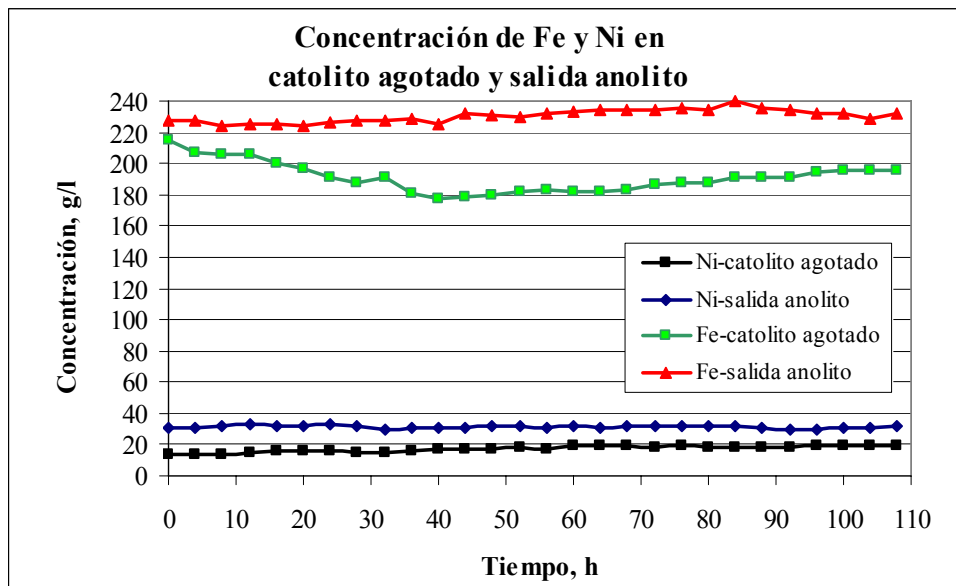


Figura 39. Campaña de confirmación. Perfil de concentraciones de Fe y Ni

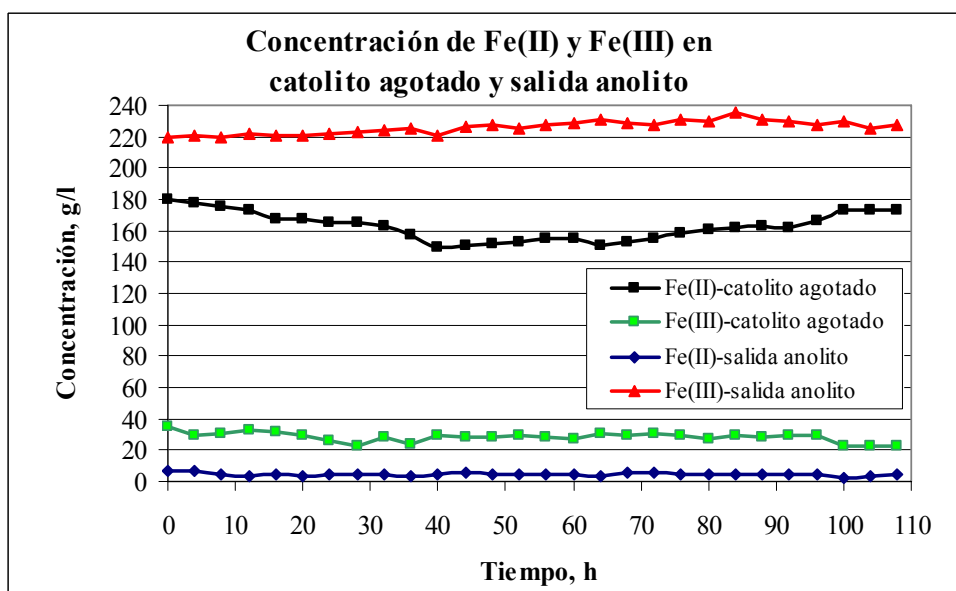


Figura 40. Campaña de confirmación. Perfil de concentraciones de Fe(II) y Fe(III)

Tabla 62. Valores medios de voltajes en los ciclos 5 y 6 de confirmación

ELEMENTO DE LA CELDA	VOLTAJE PARCIAL (V)
Ánodo (nhe)	1,19
Anolito	0,61
Diafragma	0,25
Catolito	0,91
Cátodo (nhe)	0,72
VOLTAJE DE CELDA	3,68

4.3.3. Resumen de resultados

Los datos correspondientes a los seis ensayos realizados (cinco de 24 horas y uno de 36 horas) en la planta piloto se resumen en la tabla 63, donde se compara la composición del depósito catódico y su relación con la composición del catolito agotado, es decir, el electrolito que está en contacto con el cátodo.

Esos mismos datos se representan graficamente en la figura 41.

Tabla 63. Composición del depósito frente a la composición del catolito

Ensayo N°	CAMPAÑA DE PUESTA EN MARCHA		
	Ni, g/l	Fe(III)/Fe _{TOTAL}	% Ni
Ciclo 1	17,6	17,2	33,0
Ciclo 2	18,5	14,3	39,0
Ensayo N°	CAMPAÑA DE CONFIRMACIÓN		
	Ni, g/l	Fe(III)/Fe _{TOTAL}	% Ni
Ciclo 3	14,7	15,1	18,0
Ciclo 4	16,3	14,5	16,0
Ciclo 5	18,4	16,1	30,4
Ciclo 6	18,7	14,2	29,5

- Los ciclos 1, 2, 5 y 6 han dado un resultado muy favorable, con un depósito de composición dentro del área de la aleación invar debido a dos condiciones: (1) la concentración de Fe(III) era aproximadamente el 15% del hierro total, y (2) el contenido de níquel estaba próximo a 19 g/l Ni.
- Los ciclos 3 y 4 formaron un depósito con un contenido de níquel inferior al deseado debido a que el catolito tenía una composición en el entorno de 15 g/l Ni.

- Estos datos son muy significativos, confirmando que la composición óptima del catolito debe estar alrededor de 20 g/l Ni para así obtener un depósito de composición invar, teniendo en cuenta además, que debe trabajarse a una relación $Fe(III)/Fe_{TOTAL}$ adecuada conforme se aprecia en la figura 41.

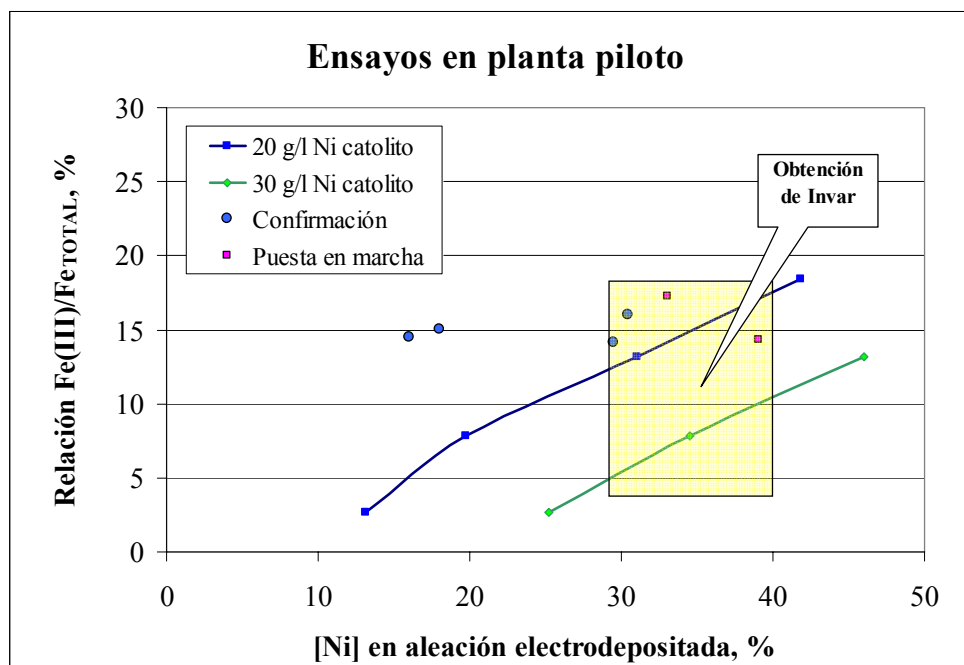


Figura 41. Datos resumen de las campañas de puesta en marcha y de confirmación

- Es muy importante resaltar que entre los distintos ciclos de desplacado siempre es de esperar cierta variabilidad en la composición del depósito por la propia naturaleza de este complejo sistema electroquímico donde influyen muchas variables; pero como ambos metales hierro y níquel compiten entre sí por reducirse sobre el cátodo, esto da lugar a un sistema auto-regulable. Por ejemplo, si en el ciclo “n” el depósito se enriquece en níquel por encima de la relación Fe/Ni de invar, el contenido de níquel baja en el catolito, por lo que en el siguiente ciclo “n+1” la composición del depósito se compensará con un menor contenido de níquel y una mayor proporción de hierro.
- En resumen, si bien la composición de la aleación depositada sufrirá pequeñas variaciones entre ciclo y ciclo de desplacado, la composición media tiende por sí sola a una proporción invar dentro de un determinado intervalo de tiempo.

4.4. CONCLUSIONES DE LA PLANTA PILOTO

Como conclusiones más importantes de la experimentación a escala de planta piloto se pueden destacar:

- Los resultados experimentales trabajando con una muestra real de lejía agotada son exitosos y muy satisfactorios, cumpliendo plenamente las expectativas y los objetivos inicialmente planteados en este trabajo de tesis doctoral.
- El prototipo de celda piloto ha funcionado en condiciones estables y sin ningún problema relevante, lo que demuestra la simplicidad y robustez operativa del nuevo modelo de celda desarrollado, siendo especialmente importante las prestaciones del diafragma que ha permitido un adecuado funcionamiento hidrodinámico.
- No hubo evolución de cloro en ningún momento, garantizando una operación segura, lo que es aún más importante si se tiene en cuenta que la composición de la muestra de lejía tenía un contenido de Fe(II) por debajo del nominal. Es decir, las prestaciones del ánodo de 500 cm² han superado significativamente las previsiones basadas en el modelo de celda de laboratorio de 50 cm².
- Se obtuvieron depósitos con buena morfología, suaves y lisos, con una composición bastante aproximada a la aleación invar confirmándose así las mejores expectativas posibles.
- Los resultados experimentales medios de los ciclos 5 y 6 de la campaña de confirmación (trabajando en condiciones próximas a las nominales) son:

PARÁMETROS	VALOR
Voltaje de celda, V	3,68
Voltaje catódico (nhe), V	0,72
Voltaje anódico (nhe), V	1,19
Eficacia faradáica total, %	99,6
Eficacia faradáica para reducir Fe(III), %	58,4
Eficacia faradáica para depositar metales, %	41,2
Consumo energía, kWh/kg (Fe+Ni)	8,5
Composición depósito, %Fe / % Ni	70/ 30
Morfología depósito	Liso

- Se ha llegado a la conclusión de que este complejo sistema electroquímico es auto-regulable, de manera que la composición media del depósito tenderá a una proporción invar dentro de un intervalo de tiempo determinado aunque haya pequeñas variaciones entre cada ciclo de desplacado. En definitiva, esto nos permite asegurar que siempre se va a obtener un depósito con composición invar (valor medio de un intervalo operativo) si se mantienen las variables de operación en sus valores de consigna.



CAPÍTULO 5

ESTUDIO DE INGENIERÍA CONCEPTUAL

Basándose en los resultados de la planta piloto se ha realizado un estudio de ingeniería conceptual de aplicación a un Caso Base industrial de la nueva tecnología desarrollada para regeneración electrolítica de lejías agotadas de cloruros de hierro y de níquel.

El objetivo de este estudio conceptual es determinar, en una primera aproximación, la viabilidad técnico-económica de la tecnología desarrollada en función de los parámetros de diseño y de los datos económicos preliminares, que incluye la inversión y los costes de operación necesarios.

Los resultados de este estudio preliminar, en caso de ser positivos, pueden abrir el camino para fases posteriores de desarrollo a mayor escala.

5.1. BASES DEL ESTUDIO

La nueva planta de regeneración electrolítica se instalará anexa a una línea de fotograbado químico para fabricación de máscaras de invar, sustituyendo a un sistema convencional de regeneración de la lejía agotada mediante adición de cloro gas.

Con este nuevo proceso electroquímico de regeneración se suprime por completo el consumo de cloro y se trabajará en circuito cerrado, evitando la emisión de cualquier tipo de efluente sólido o líquido.

5.1.1. Capacidad de la planta

La planta se ha diseñado para una capacidad nominal de 25 kg/h de aleación Fe/Ni electrodepositada, y se operará en continuo, 24 horas/día, durante 8000 horas/año, dejando un mes al año para mantenimiento de rutina e incidencias. Esto significa que la producción anual de aleación electrodepositada en forma de placas catódicas es la siguiente:

$$25 \text{ kg/h} * 8000 \text{ h/año} = 200000 \text{ kg/año} < > \underline{200 \text{ t/año}}$$

5.1.2. Alimentación, productos y materias primas

La planta de regeneración electroquímica funcionará en las condiciones de proceso óptimas obtenidas en el estudio experimental.

Se considera que la lejía agotada tiene una composición de 220 g/l de hierro y 40 g/l de níquel y se purga del baño de grabado a una temperatura de 70 °C. El 10% del hierro se supone que se encuentra como ión ferroso. Por otro lado, en la lejía regenerada el hierro ferroso se reduce hasta 17,5 g/l. La composición detallada se muestra en la tabla 64.

Tabla 64. Composición de la lejía agotada y de la lejía regenerada

	Fe _{TOTAL} , g/l	Fe(III), g/l	Fe(II), g/l	Ni, g/l	HCl, g/l
Lejía Agotada	220,0	198,0	22,0	40,0	3,0
Lejía Regenerada	218,9	201,4	17,5	39,4	3,0

La composición de la aleación de Fe-Ni se supone que es similar al invar, con objeto de operar en condiciones estacionarias.

Tabla 65. Composición de la aleación electrodepositada

	Fe, %	Ni, %
Aleación electrodepositada	64	36

La planta de regeneración electrolítica consume dos tipos de materias primas: una mínima cantidad de ácido clorhídrico para estabilizar la lejía regenerada que entra al baño y las chapas iniciales de cátodos de hierro sobre las que se electrodepositará la aleación Fe-Ni, ya que se asume que el depósito catódico no es desplazable. Las características de los consumibles se presentan en la tabla 66.

Tabla 66. Materias primas consumidas en el proceso electrolítico

	Características
Ácido clorhídrico	Comercial, 33% en peso
Chapas para cátodos	Acero al carbono

5.1.3. Criterios de diseño

5.1.3.1. Servicios auxiliares

Se dispondrá de suministro eléctrico, agua de proceso y aire de instrumentos y proceso.

5.1.3.2. Equipos de proceso

- Celdas electrolíticas. Basándose en los resultados experimentales, las condiciones operativas seleccionadas para la electrolisis son las siguientes:

Voltaje de celda (incluyendo pérdida en barras-bus):	4,0 V
Densidad de corriente:	500 A/m ²
Temperatura:	65 °C
Eficacia catódica:	100%
Eficacia faradéica electrodeposición de metales:	40%
Eficacia faradéica reducción de Fe(III):	60%

La masa electrodepositada de un metal, m, viene dada por la ley de Faraday:

$$m = (M/nF) \cdot I \cdot t \quad (89)$$

siendo m la masa transferida, M el peso molecular, n el número de transferencia de carga o valencia, F la constante de Faraday (96487 A*s), I la corriente que circula y t el tiempo. Podemos expresar la cantidad de hierro o níquel electrodepositado por unidad de corriente eléctrica (gramos de metal por amperio) como:

$$(m/I) = (M/nF) \cdot t \quad (90)$$

Asumiendo un tiempo de una hora (3.600 segundos), se tiene que:

$$\begin{aligned}\text{hierro:} & \quad (55,8/(2*96.487))*3.600 = 1,04 \text{ g/A} \\ \text{níquel:} & \quad (58,7/(2*96.487))*3.600 = 1,09 \text{ g/A}\end{aligned}$$

Como el depósito obtenido tiene una composición típica de invar, 64% Fe y 36% Ni, la producción de aleación por unidad de corriente que circula será:

$$\text{invar: } 1,04*0,64 + 1,09*0,36 = 1,06 \text{ g/A} = 1,06 \text{ kg/kA}$$

Para la producción fijada de 25 kg/h de invar depositado, se requiere pasar una corriente eléctrica de:

$$25/1,06 = 23,6 \text{ kA cada hora}$$

Teniendo en cuenta que esta corriente eléctrica representa el 40% de la eficacia faradéica (empleada en depositar metales), para el 100% de las reacciones electroquímicas (incluyendo la reducción de iones férricos) que tienen lugar sobre los cátodos se requiere:

$$23,6/0,40 = \underline{58,9 \text{ kA cada hora}}$$

Siendo la densidad de corriente de 500 A/m², la superficie catódica necesaria será:

$$58.900/500 = \underline{118 \text{ m}^2}$$

Como se trata de una planta electrolítica de pequeña capacidad, el desplazado se hará de forma manual, por lo que asumimos que la superficie de cada cátodo será de un metro cuadrado. Asimismo, el número de electrodos por celda será reducido, eligiendo veinte cátodos y veintiún ánodos para que el manejo de la instalación sea sencillo y lo pueda realizar un solo operador con una grúa, haciendo el desplazado de las celdas en paquetes de diez cátodos, minimizando de esta forma la mano de obra.

En base a los datos anteriores, el número resultante de celdas y electrodos será el siguiente:

Número de celdas:	6
Número de cátodos por celda:	20
Número de ánodos por celda:	21
Número total de cátodos:	120 (superficie de 120 m ²)
Número total de ánodos:	126 (superficie de 126 m ²)
Carga eléctrica por celda:	10 kA

- Rectificador. Las seis celdas se conectarán en serie al rectificador, por lo que el voltaje total será de:

$$4,0 * 6 = \underline{24 \text{ V}}$$

Tomando como margen de sobrediseño el 20% para el voltaje (para cubrir pérdidas óhmicas en los embarrados eléctricos) y el mismo sobrediseño para la intensidad (como margen de operación y capacidad), los parámetros de diseño del rectificador son los siguientes:

$$\text{Voltaje de salida (C.C.):} \quad 30 \text{ V}$$

Amperaje de salida (C.C.):	12 kA
Eficiencia eléctrica:	95%
Potencia máxima (C.C.):	380 kVA

- Tanques. El tanque de lejía agotada tendrá un volumen equivalente a cuatro horas de operación, al igual que el tanque de lejía regenerada. El tanque de catolito tendrá una capacidad para recibir el drenaje de todo el electrolito de la planta.
- Bombas. La planta de proceso requiere las siguientes bombas:
 - Bomba de alimentación de anolito a las celdas, que distribuirá el electrolito de forma conveniente a todos los ánodos mediante un sistema de válvulas
 - Bomba de envío de la lejía regenerada a la planta de grabado químico
 - Bomba de alimentación de catolito a las celdas con sistema de distribución homogénea
 - Bombas dosificadoras de entrada de reactivos (HCl)
- Intercambiadores de calor. Se instalará un intercambiador de calor en la línea de catolito y otro en la de anolito para mantener constante la temperatura de la electrolisis, eliminando el calor generado por efecto Joule.
- Filtros. Se ubicará un filtro en línea en la entrada de catolito y otro en de anolito para eliminar las partículas sólidas que se hayan podido generar en la operación.

5.1.3.3. Aspectos ambientales y de seguridad

Hay varios aspectos ambientales y de seguridad que han de tenerse en cuenta en el diseño de la planta de electrolisis:

- Ventilación de la nave. Se necesita para eliminar los vapores que se generan en el ambiente debido a la evaporación, si bien en esta instalación este efecto es bastante pequeño comparado con una planta convencional porque prácticamente no hay formación de hidrógeno y los ánodos están aislados dentro de los marcos anódicos.
- Evolución de cloro. Aunque la electrolisis se diseñará y se operará en condiciones intrínsecamente seguras para evitar la generación de cloro, con objeto de asegurar la eficacia del sistema se montará una columna de lavado de gases de salida de los ánodos con la propia lejía agotada. Por razones de seguridad, se incluye además una unidad de absorción de cloro que actuará enclavado a un sensor ambiental ubicado en el área de trabajo del personal de electrolisis, aspirando el aire del entorno de las cubas.

5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso se representa de forma simplificada en la Figura 32. La lejía agotada procedente de la planta de fotograbado químico se alimenta, en una pequeña proporción (conteniendo una masa de metal equivalente a los metales electrodepositados, asumiendo un salto de Ni de 40 g/l a 20 g/l) al tanque de catolito, y el resto se envía al compartimento anódico de las celdas electrolíticas.

En el compartimento catódico se producen dos reacciones simultáneas: (1) reducción de Fe(III) a Fe(II), y (2) electrodeposición de aleación Fe-Ni de composición media similar a invar. Se produce un equilibrio electroquímico donde aproximadamente el 60% de la carga eléctrica se consume en la reacción (1) y el 40% en la reacción (2). La producción de metal sobre el cátodo es igual al metal disuelto en la planta de grabado químico, y se balancea con el flujo de lejía agotada que entra al compartimento catódico.

En el compartimento anódico se regenera la lejía agotada, oxidando una parte de los iones Fe(II) a Fe(III). Cada ánodo está aislado en un marco de plástico cubierto de un separador tipo diafragma. En cada celda, los ánodos se conectan a un colector común donde se hace un pequeño vacío que controla el caudal de catolito que pasa al anolito a través del diafragma con objeto de cerrar el balance de líquidos y el circuito eléctrico. La lejía regenerada se devuelve a la planta de grabado químico, agregando previamente una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para ajustar su acidez al valor nominal.

Las celdas de electrolisis operan a una densidad de corriente de 500 A/m^2 y a una temperatura de 65°C . En total se instalarán seis celdas en serie para tener una capacidad de 25 kg/h de producción de aleación Fe-Ni electrodepositada.

Cada celda incluye veinte cátodos fabricados de chapas de acero al carbono de un metro cuadrado de superficie específica y veintiún ánodos de grafito, con marcos anódicos y diafragma. Cada siete días se extraerán los cátodos cargados con unos 34 kg de aleación invar electrodepositada y se reemplazarán por chapas nuevas.

Las chapas catódicas se envían como chatarra de ferroníquel a una planta de fabricación de aceros especiales.

5.3. DIAGRAMA DE BLOQUES

El diagrama de bloques conceptual de la planta de regeneración electrolítica de la lejía agotada se presenta en la figura 32.

Las etapas o equipos principales que se incluyen en el diagrama conceptual del Caso Base son las siguientes:

- Celda de electrolisis con todos sus componentes.
- Tanque de catolito.
- Tanque de lejía agotada.
- Tanque de lejía regenerada.

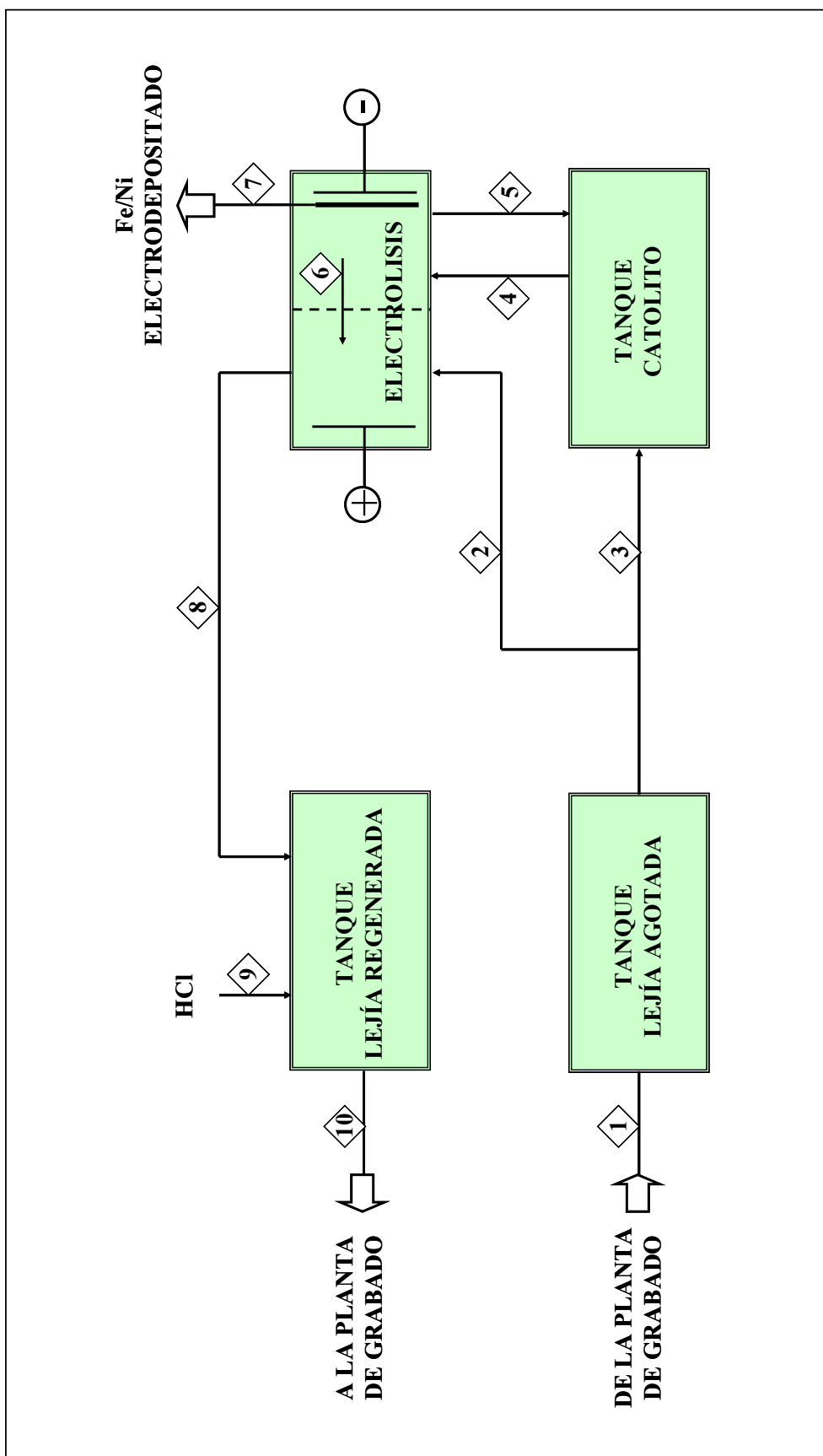


Figura 42. Diagrama de bloques conceptual del Caso Base

5.4. BALANCE DE MATERIA

Las condiciones de diseño para una operación en estado estacionario y los resultados del balance de materia del Caso Base se presentan en la tabla 67. Asimismo, los datos de cada corriente obtenidos en la hoja de cálculo Excel se muestran en la tabla 68.

Tabla 67. Condiciones y resultados del balance de materia

CONDICIONES Y PARÁMETROS	Unidades	Resultados
Eficacia catódica:	%	100
Eficacia anódica:	%	100
Voltaje de celda:	V	4,0
Densidad de corriente	A/m ²	500
Lejía a regeneración:		
Ni	g/l	40,0
Fe(II)	g/l	22,0
Fe(III)	g/l	198,0
Cl ⁻	mol/l	12,8
Catolito agotado:		
Ni	g/l	20,0
Fe(II)	g/l	149,4
Fe(III)	g/l	35,0
Lejía regenerada:		
Ni	g/l	39,4
Fe(II)	g/l	17,5
Fe(III)	g/l	201,4
Cl ⁻	mol/l	12,8
Composición depósito catódico:		
Ni	%	36
Fe	%	64
Eficacia faradámica:		
Electrodeposición metales	%	40,1
Reducción de Fe(III)	%	59,9
Consumo de energía:	kWh/kg metal	9,4

Tabla 68. Resultados del balance de materia. Composición, temperatura y flujos de las corrientes principales

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IDENTIFICACIÓN:	LEJÍA AGOTADA	LEJÍA A ANOLITO	LEJÍA A CATOLITO	ENTRADA CATOLITO	SALIDA CATOLITO	CATOLITO A DIAFRAGMA	METALES DEPOSITADOS	SALIDA ANOLITO	ACIDO CLORHÍDRICO	LEJÍA REGENERADA
DENSIDAD, Kg/m ³	1,50	1,50	1,50	1,45	1,44	1,44		1,50	1,18	1,50
FLUJO VOLUM., m ³ /h	14,55	14,10	0,45	11,76	11,31	0,45		14,55	0,001	14,55
FLUJO MÁSICO, Kg/h	21819,0	21144,0	675,0	17017,1	16342,1	650,0	25,0	21794,0	0,8	21794,8
Níquel, Kg/h	581,8	563,8	18,0	244,3	226,3	9,0	9,0	572,8		572,8
Hierro, Kg/h	3200,1	3101,1	99,0	2185,8	2086,8	83,0	16,0	3184,1		3184,1
Fe++	320,0	310,1	9,9	1700,2	1690,3	67,2		254,9		254,9
Fe+++	2880,1	2791,0	89,1	485,6	396,5	15,8		2929,2		2929,2
Cloruros, Kg/h	6607,9	6403,5	204,4	294,0	89,6	204,4		6607,9		6607,9
Agua, Kg/h	11429,1	11075,5	353,6	14293,0	13939,5	353,6		11429,1		11429,1
CONCENTRACIÓN, g/l										
Ni++	40,0	40,0	40,0	20,8	20,0	20,0		39,4		39,4
Fe++	22,0	22,0	22,0	144,5	149,4	149,4		17,5		17,5
Fe+++	198,0	198,0	198,0	41,3	35,0	35,0		201,4		201,4
Fe Total	220,0	220,0	220,0	185,8	184,4	184,4		218,9		218,9
Cl- (mol/l)	12,8	12,8	12,8	8,1	7,9	7,9		12,8		12,8
TEMPERATURA, °C	70	65	65	65	65	65	65	65	25	70

5.5. ESTIMACIÓN ECONÓMICA

La estimación económica preliminar del Caso Base incluye los costes de operación y de capital necesario para la instalación de los equipos, que se calcularán conforme a los criterios y condiciones de diseño que se indican a continuación.

5.5.1. Coste de operación

El coste de operación directo incluye las categorías:

- materias primas y energía
- mano de obra directa
- mantenimiento

5.5.1.1. Materias primas y energía

Tabla 69. Materias primas y energía

Item	Unidad	Consumo Unidad/año	€/Unidad	€/año
HCl (33%)	t	6	240	1.440
Chapas para cátodos	Unidad	5.700	20	114.000
Electricidad (*)	MWh	1.640	60	112.800
TOTAL.....				228.240

(*)El consumo unitario es 9,4 MWh/t metal depositado

5.5.1.2. Mano de obra directa

Tabla 70. Mano de obra directa

Personal	Número	Coste Unitario €/persona	€/año
Jefe de planta	1	50.000	50.000
Operador planta	5	30.000	150.000
Ayudantes operación	2	20.000	40.000
Laboratorio análisis	1	30.000	30.000
Electro-mecánico	1	30.000	30.000
TOTAL.....	10		300.000

5.5.1.3. Mantenimiento

Se estima anualmente como el 2,5% del capital inmovilizado de la planta, lo que equivale a 33.938 euros/año.

5.5.1.4. Coste de operación directo

El coste de operación directo incluye los costes parciales antes calculados para reactivos, consumibles, mano de obra y mantenimiento. Dado que se está en una etapa de desarrollo muy temprana, se incluye además una contingencia del 10% para ser conservadores en esta estimación económica preliminar.

Tabla 71. Coste de operación directo

Categorías	€/año	%
Materias primas y energía	228.240	37
Mano de obra	300.000	48
Mantenimiento	33.938	5
Contingencia	62.000	10
TOTAL.....	624.178	100

5.5.1.5. Coste de producción

El coste de producción incluye el coste de operación directo más otros indirectos o gastos generales de fabricación, que suponemos equivalente al 20% de los costes directos; es decir, el coste de producción será: $624.178 \times 1,20 = 749.013$ euros/año.

5.5.2. Capital inmovilizado

5.5.2.1. Maquinaria y aparatos

Se incluye el gasto de instalación en la valoración económica de maquinaria y aparatos. Por otro lado, supone que ciertos equipos con funciones afines (por ejemplo, las bombas) se han diseñado aproximando sus características para que la planta sea más versátil y se minimicen los costes y el número de tales aparatos que están en stand-by.

Tabla 72. Lista de maquinaria y aparatos y su valoración

Maquinaria y aparatos	Unidades	€/Unidad	€
Celdas electrolíticas	6	75.000	450.000
Rectificador	1	60.000	60.000
Tanques	3	3.000	9.000
Filtros	2	2.000	4.000
Bombas electrolito	3	2.000	6.000
Bombas reactivos	3	1.000	3.000
Cambiadores de calor	2	2.500	5.000
Lavador de gases	2	3.000	6.000
TOTAL.....			543.000

5.5.2.2. Inversión para capital inmovilizado

La inversión para el capital inmovilizado se ha estimado en base al coste de maquinaria y aparatos y aplicando el método de porcentajes obtenido para instalaciones de similares características, según se indica en la tabla 73.

Tabla 73. Estimación del capital inmovilizado

ITEMS	€	%
Maquinaria y aparatos	543.000	40
Tuberías y válvulas	67.875	5
Instrumentación y control	135.750	10
Instalación eléctrica	135.750	10
Edificios	67.875	5
Diseño, ingeniería, supervisión	339.375	25
Repuestos y otros	67.875	5
CAPITAL INMOVILIZADO (I)	1.357.500	100

5.5.3. Análisis de rentabilidad

La rentabilidad se medirá en base al tiempo de recuperación simple del inmovilizado, es decir, el cociente entre capital inmovilizado a invertir y la cuasirrenta anual.

5.5.3.1. Ingresos por venta

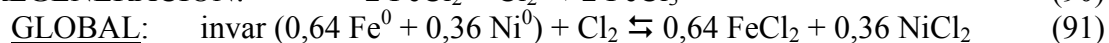
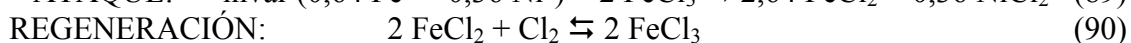
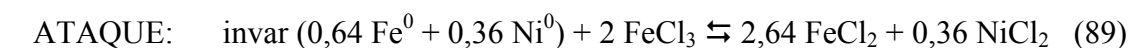
Los ingresos por la venta de los metales depositados en forma de cátodos, con una composición similar a invar, se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 74. Ingresos por venta de metales electrodepositados como cátodos

PRODUCTO	%	t/año	€/t	€/año
Aleación electrodepositada		200		
Níquel metal en el depósito	36	72	18.000	1.296.000
Hierro metal en el depósito	64	128	120	15.360
TOTAL.....				1.311.360

5.5.3.2. Ahorros respecto a la operación actual

La planta de grabado químico funciona actualmente empleando gas cloro para regenerar en continuo la lejía agotada, según las reacciones:



La reacción 91 indica un consumo de un mol de cloro por cada “mol de invar” $[(0,64 \cdot 55,8 + 0,36 \cdot 58,7) = 56,8 \text{ g/mol}]$, es decir, 71 g de cloro por cada 56,8 g de invar; lo que equivale a 1,25 kg de cloro por kg de invar. En la práctica, ese valor teórico se incrementa hasta 1,9 kg de cloro por kg de invar (Chemcut, 2002) debido a que se tiene que purgar el baño para evitar que la concentración de níquel no sobrepase los 80 g/l. Teniendo en cuenta que se disuelven anualmente 200 t de invar, esto significa un consumo real de cloro de: $200 \cdot 1,9 = 380 \text{ t/año}$.

El tratamiento de la purga del baño agotado supone un coste medioambiental para el proceso actual. Suponiendo que el baño se purga cuando la concentración de níquel alcanza los 80 g/l, esto significa que se generan 72.000 kg/año Ni en una disolución que contiene 80 kg/m³ de Ni; es decir: $72.000/80 = 900 \text{ m}^3/\text{año}$ de lejía agotada.

El coste asociado para cada uno de estos apartados se resume en la tabla siguiente así como el coste anual acumulado. Evidentemente, estos costes no se producen cuando se implementa el nuevo proceso electrolítico de regeneración del baño en continuo, por lo que suponemos que es un ahorro de coste para el nuevo proceso.

Tabla 75. Ahorro de costes en reactivos y tratamiento de la lejía agotada

ITEM	Unidad	U/año	€/U	€/año
Cloro reactivo para oxidar Fe(II)	t	380	200	76.000
Tratamiento de la lejía agotada	m ³	900	100	90.000
TOTAL.....				166.000

5.5.3.3. Balance económico

Se resume en la tabla 76 el balance de ingresos y de gastos conforme a los datos económicos obtenidos anteriormente para cada una de estas partidas:

Tabla 76. Balance de ingresos y gastos y tiempo de recuperación simple del inmovilizado

Concepto	€/año
Venta de producto	1.311.360
Ahorro de costes	166.000
INGRESOS TOTALES (V)	1.477.360
COSTE DE PRODUCCIÓN (C)	749.013
BENEFICIO BRUTO (B_b = V-C)	728.347
AMORTIZACIÓN (A = I/10; lineal a 10 años)	135.750
CUASIRRENTA (F = B_b+A)	864.097
TIEMPO RECUPERACIÓN SIMPLE (T_s = I/F)	1,6 años

A la vista de los resultados del estudio de ingeniería conceptual podemos destacar las siguientes consideraciones:

- Como base del estudio conceptual, se asume que la nueva planta de regeneración electrolítica se instalará anexa a una línea de fotograbado químico para fabricación de máscaras de invar, sustituyendo a un sistema convencional de regeneración de la lejía agotada mediante adición de cloro gas. Con el nuevo proceso electroquímico de regeneración se suprime por completo el consumo de cloro y se trabaja en circuito cerrado, evitando la emisión de cualquier tipo de efluente sólido o líquido.
- La planta del Caso Base se ha diseñado para una capacidad nominal de 25 kg/h de aleación Fe/Ni electrodepositada, operando en continuo, 24 horas/día, durante 8.000 horas/año. Esto significa que la producción anual de aleación electrodepositada en forma de placas catódicas será de 200 t/año, que se corresponde con una línea industrial de tamaño medio de producción de máscaras de invar.
- Los resultados económicos preliminares son ciertamente atractivos, con una inversión requerida de 1,36 millones de euros y un tiempo de recuperación simple del inmovilizado de 1,6 años.
- Se confirma el potencial de aplicación de la nueva tecnología de regeneración electrolítica de lejías agotadas conteniendo cloruros de hierro y níquel a la vista de unos resultados económicos tan prometedores.
- Se puede afirmar, sin duda, que se abre la puerta para poder probar esta tecnología a una mayor escala de desarrollo, diseñando por ejemplo un nuevo prototipo de celda de electrolisis con electrodos de tamaño industrial.



CAPÍTULO 6

RESUMEN FINAL Y CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

Los baños de fotograbado químico empleados en la fabricación de componentes especiales, como es el caso de las máscaras metálicas para tubos de rayos catódicos de los televisores y monitores, se basan en el poder oxidante de las lejías de cloruro férrico.

Las máscaras metálicas son láminas muy finas, de 100 a 200 μm de espesor, situadas detrás de la pantalla de vidrio y que está perforada por miles de orificios que deben ser prácticamente idénticos entre sí para evitar distorsiones o mala calidad de imagen. Los televisores o monitores de alta resolución utilizan máscaras de invar, que es una aleación especial que contiene 36% de níquel y 64% de hierro, y que presenta un coeficiente de expansión térmica prácticamente nulo en un amplio intervalo de temperatura.

La fabricación de máscaras de invar es un proceso muy sofisticado donde las condiciones del baño químico, fundamentalmente potencial redox y temperatura, deben controlarse con la máxima precisión. En las plantas industriales, la temperatura de trabajo se fija en 70 °C, mientras que la concentración de Fe(III) se mantiene por encima de 180 g/l y el contenido de Fe(II) inferior a 25 g/l.

Para mantener constante el potencial oxidante del baño, las plantas comerciales existentes emplean reactivos químicos, siendo cloro gas el de uso más común. Al mismo tiempo, se requiere purgar continuamente una fracción del baño para evitar que la concentración de níquel supere los 80 g/l y pueda bajar la capacidad de oxidación.

Los procesos convencionales de regeneración de este tipo de baño presentan serios inconvenientes; por un lado, el empleo de cloro gas requiere unas condiciones de seguridad muy estrictas para su transporte, almacenamiento y manejo; por otro lado, se generan grandes volúmenes de lejías ácidas agotadas con alto contenido de cloruros de hierro y de níquel que necesitan un tratamiento costoso en plantas especializadas.

El objetivo principal de este trabajo de tesis doctoral ha sido desarrollar a escala de planta piloto un nuevo proceso electroquímico para regenerar en continuo lejías agotadas de baños de fotograbado químico de fabricación de máscaras de invar, presentando importantes ventajas frente a la regeneración química convencional:

- Regeneración estable y continua del baño agotado, produciendo una lejía regenerada de características y composición óptimas para el proceso de fotograbado.
- Planta de vertido cero, evitando la generación de efluentes ácidos cargados de metales o cualquier otro residuo sólido como lodos de neutralización, etc.
- Evitar el uso de cloro gas.
- Recuperar el níquel y el hierro de las lejías agotadas en forma de una aleación bimetálica Fe-Ni de alto valor añadido y fácil de comercializar.

El plan de trabajo realizado ha incluido cuatro apartados: (1) estudio fundamental del problema y del estado de la técnica y de la ciencia; (2) estudio experimental de laboratorio; (3) pruebas en continuo en planta piloto; (4) estudio de ingeniería conceptual para un Caso Base seleccionado. A continuación se resumen las conclusiones más relevantes para cada apartado.

6.1.1. Conclusiones del estudio fundamental y bibliográfico

Varias alternativas de proceso para regeneración de lejías agotadas y que cumplen con las condiciones operativas y los requerimientos exigidos por la planta anexa de fotograbado químico han sido analizadas a nivel conceptual. De todas ellas, la regeneración electrolítica en un solo paso es la opción más favorable. Este trabajo se ha orientado, por tanto, a desarrollar un prototipo de celda electrolítica capaz de tratar en continuo lejías agotadas de cloruros de hierro y níquel, obteniendo placas catódicas de aleación invar para ser recicladas, y regenerando simultáneamente la disolución de cloruro férrico para ser reutilizada.

La electrodeposición de aleaciones Fe-Ni es factible porque ambos metales tienen en común muchas propiedades físico-químicas y porque poseen un radio atómico muy similar. Sin embargo, la obtención de aleaciones Fe-Ni está condicionada por un efecto determinante, la “codeposición anómala” preferente del hierro frente al níquel, pese a que el hierro es el metal menos noble. Hay innumerables trabajos de investigación que tratan de analizar y explicar el fenómeno de “codeposición anómala” del hierro y se proponen varios mecanismos que ponen de manifiesto que la electrodeposición Fe-Ni es un proceso complejo de transferencia de carga y materia a través de diversas interfases, y la morfología y composición del depósito depende de las propiedades superficiales del electrodo y de las características del electrolito.

Es notorio el efecto beneficioso que tienen los aditivos sobre las prestaciones de este sistema electroquímico, facilitando y mejorando la producción de aleaciones Fe-Ni de composición y morfología adecuadas. De hecho, los aditivos han servido para contrarrestar el efecto de “codeposición anómala”. Desafortunadamente, los aditivos no pueden utilizarse en este proyecto porque modifican las propiedades (tensión superficial, etc.) de la lejía regenerada que se recicla a la planta de fotograbado químico, y existe el riesgo de que interfiera en la productividad y calidad de las máscaras de invar.

La etapa controlante en la electrodeposición de aleaciones Fe-Ni es la difusión de los iones desde el seno del electrolito hasta la superficie del cátodo, lo que indica que se debe prestar especial atención a la agitación y a los fenómenos de transporte de materia en el diseño y funcionamiento de la nueva celda electrolítica.

La formación de hidrógeno es una reacción parasitaria sobre el cátodo que reduce la eficacia faradéica, puede provocar fracturas en el depósito e incrementa el consumo energético. Afortunadamente, los resultados experimentales han demostrado que la evolución de hidrógeno es prácticamente inexistente en las condiciones nominales en que se desarrolla esta aplicación.

Mientras que el níquel es un metal que cristaliza a temperatura ambiente en la forma cúbica centrada en las caras, el hierro puede hacerlo en dos formas cristalinas, cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo. Las aleaciones Fe-Ni obtenida por electrodeposición cristalizan normalmente en forma cúbica centrada en las caras, o bien en una mezcla de ambas formas cristalinas si el contenido de hierro supera el 80%. No obstante, esta variable microscópica no afecta al comportamiento de la electrolisis salvo por su efecto sobre la rugosidad del depósito, etc.

Basándose en la amplia información bibliográfica revisada, puede concluirse que no existe referencia de ninguna aplicación o instalación dedicada a la regeneración en continuo de lejías de cloruros de hierro y níquel por vía electroquímica, lo que demuestra el carácter novedoso, el interés científico y la potencialidad de aplicación de la nueva tecnología desarrollada.

6.1.2. Conclusiones del estudio experimental de laboratorio

Se realizó un estudio de laboratorio detallado para conocer los fundamentos del nuevo proceso electroquímico, las variables de proceso principales y sus efectos, así como el diseño de un modelo de celda electrolítica para pruebas y selección de los componentes principales: separador, ánodo y cátodo.

- Los separadores de diafragma son más ventajosos que las membranas aniónicas para esta aplicación porque presentan menor resistencia óhmica, no hay limitación en la capacidad de carga y son muy resistentes desde el punto de vista físico. Además, promueven un depósito de morfología más regular y son de bajo coste, permitiendo un diseño de la celda electrolítica más sencillo y económico al requerir un sistema simple de sujeción y estanqueidad.
- Los ánodos de grafito presentan las mejores prestaciones y se pueden usar en forma de placas planas, sencillas y con bajo coste de fabricación. Se han determinado las condiciones operativas para controlar el funcionamiento óptimo del ánodo y evitar por completo la formación de cloro usando para ello una relación conveniente $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe}_{\text{TOTAL}}]$ en el electrolito combinada con una adecuada velocidad del flujo de entrada de anolito.
- Los cátodos de hierro (acero al carbono) son de bajo coste, favorecen la formación de depósitos de morfología suave y tienen un voltaje menor, de ahí que el cátodo de hierro sea finalmente seleccionado frente al níquel o titanio. Los depósitos Fe-Ni producidos sobre cátodos de hierro se desplazan con dificultad, de ahí que se proponga usar cátodos como almas iniciales, dejando crecer el depósito hasta un espesor determinado y sustituyendo por nuevos cátodos cuando concluya el ciclo predeterminado de electrolisis.
- La densidad de corriente por encima de 500 A/m^2 empeora la morfología de la aleación electrodepositada, originando un depósito rugoso. Por otro lado, el voltaje de celda sube con pendiente más elevada por encima de los 750 A/m^2 . Finalmente, se selecciona una densidad de corriente de 500 A/m^2 para trabajar en condiciones seguras en cuanto a morfología del depósito y con un voltaje de celda aceptable.
- Este proceso electrolítico trabaja de forma eficiente en el intervalo de 60 a 80 °C. Se elige trabajar en el entorno 60-70 °C porque los materiales (sobre todo los termoplásticos) se comportan mejor y ofrecen más resistencia química y mecánica a menor baja temperatura.
- La eficacia faradéica total es próxima al 100%, consumiéndose la energía eléctrica en dos tipos de reacciones competitivas y simultáneas: (1) la reducción de iones férricos a ferrosos; y (2) la electrodeposición de aleación de Fe-Ni. La formación de hidrógeno (ineficacia catódica) es despreciable.

- Se demuestra que la presencia de iones férricos en el catolito tiene una influencia decisiva sobre la composición del depósito obtenido y su morfología. Por un lado, favorece la formación de placas homogéneas y lisas, y por otro lado, controla la composición del depósito metálico. Existe un intervalo de trabajo entre 10 y 30 g/l de Fe(III) donde se obtiene un depósito de composición similar al invar, lo que supone un hallazgo fundamental de este trabajo de tesis doctoral.

6.1.3. Conclusiones del estudio en planta piloto

Se diseñó y se construyó un prototipo de celda piloto con una superficie activa catódica y anódica de 500 cm² y una instalación experimental completa para pruebas en continuo. La planta piloto estuvo operando durante más de doscientas horas y se hicieron seis desplazados, cinco de 24 horas y uno de 36 horas.

- Los resultados experimentales de la planta piloto, trabajando con una muestra real de lejía agotada, han sido exitosos y muy satisfactorios, cumpliendo plenamente las expectativas y los objetivos inicialmente planteados en este trabajo.
- El prototipo de celda piloto ha funcionado en condiciones estables y sin ningún problema relevante, lo que demuestra la simplicidad y robustez operativa del nuevo modelo de celda desarrollado, siendo especialmente importante las prestaciones del diafragma que ha permitido un adecuado funcionamiento hidrodinámico.
- No hubo evolución de cloro en ningún momento, garantizando una operación segura, lo que es aún más importante si se tiene en cuenta que la composición de la muestra de lejía real tenía un contenido de Fe(II) por debajo del nominal. Es decir, las prestaciones del ánodo de la celda piloto han superado significativamente las del modelo de laboratorio.
- Se obtuvo depósitos con buena morfología, suaves y lisos, con una composición bastante aproximada a la aleación invar y con un consumo de 9,0 kWh/kg metal depositado, confirmando así las mejores expectativas posibles.
- La configuración de la celda electrolítica que conduce a los resultados óptimos de electrolisis y garantiza la producción de un depósito de composición aproximada a invar, asumiendo condiciones de operación estacionarias, es la siguiente:

Cátodo:	Hierro
Ánodo:	Grafito G-1
Separador:	Diafragma D-1
Temperatura:	65 °C
Densidad de corriente:	500 A/m ²
Composición catolito inicial:	150 g/l Fe(II), 35 g/l Fe(III), 20 g/l Ni
Composición lejía agotada:	220 g/l Fe(III), 20 g/l Fe(II), 40 g/l Ni

- Se ha llegado a la conclusión de que este complejo sistema electroquímico es auto-regulable, de manera que la composición media del depósito tenderá a una proporción invar dentro de un intervalo de tiempo determinado aunque haya pequeñas variaciones entre cada ciclo de desplazado. En definitiva, esto nos permite

asegurar que siempre se va a obtener un depósito con composición invar (valor medio del intervalo operativo) si se mantienen las variables de operación en sus valores de consigna.

6.1.4. Conclusiones del estudio de ingeniería conceptual

Basándose en los resultados experimentales, se realizó un estudio de ingeniería conceptual de aplicación a un Caso Base industrial de la nueva tecnología de regeneración electrolítica de lejías agotadas de cloruros de hierro y de níquel con el objetivo de determinar, en una primera aproximación, la viabilidad técnico-económica de la tecnología desarrollada en función de los parámetros de diseño y de los resultados económicos preliminares.

- Como base del estudio conceptual, se asume que la nueva planta de regeneración electrolítica se instalará anexa a una línea de fotograbado químico para fabricación de máscaras de invar, sustituyendo a un sistema convencional de regeneración de la lejía agotada mediante adición de cloro gas. Con el nuevo proceso electroquímico de regeneración se suprime por completo el consumo de cloro y se trabaja en circuito cerrado, evitando la emisión de cualquier tipo de efluente sólido o líquido.
- La planta del Caso Base se ha diseñado para una capacidad nominal de 25 kg/h de aleación Fe/Ni electrodepositada, operando en continuo, 24 horas/día, durante 8.000 horas/año. Esto significa que la producción anual de aleación electrodepositada en forma de placas catódicas será de 200 t/año, que se corresponde con una línea industrial de tamaño medio de producción de máscaras de invar.
- Los resultados económicos preliminares se resumen en la tabla siguiente de ingresos frente a los gastos:

Concepto	€/año
Venta de producto	1.311.360
Ahorro de costes	166.000
INGRESOS TOTALES (V)	1.477.360
COSTE DE PRODUCCIÓN (C)	749.013
BENEFICIO BRUTO ($B_b = V - C$)	728.347
AMORTIZACIÓN ($A = I/10$; lineal a 10 años)	135.750
CUASIRRENTA ($F = B_b + A$)	864.097

TIEMPO RECUPERACIÓN SIMPLE ($T_s = I/F$)	1,6 años
--	-----------------

Como puede apreciarse, los resultados económicos preliminares son ciertamente atractivos, con un tiempo de recuperación simple del capital inmovilizado de 1,6 años, aproximadamente.

La potencialidad de aplicación de la nueva tecnología de regeneración electrolítica de lejías agotadas conteniendo cloruros de hierro y níquel está más consolidada a la vista de unos resultados económicos tan prometedores.

6.1.5. Conclusiones finales

Los objetivos planteados en este trabajo de tesis doctoral se han alcanzado con resultados plenamente satisfactorios.

Las prestaciones del nuevo proceso de regeneración electrolítica de lejías agotadas conteniendo cloruros de hierro y de níquel, procedentes de la fabricación de máscaras de invar, cumplen a la perfección los requerimientos deseados, y han sido confirmados en continuo en planta piloto trabajando con un prototipo de celda de 500 cm² de superficie electródica activa.

El nuevo proceso electrolítico desarrollado es fácilmente integrable en la planta de fotograbado químico, adaptándose a las necesidades del proceso y asegurando la producción de máscaras de invar dentro de especificaciones.

La electrodeposición de aleaciones Fe-Ni a partir de lejías agotadas de cloruros de hierro y níquel se ha conseguido de manera eficaz, con unos costes operativos aceptables y unas prestaciones muy eficientes, por lo que se plantea un futuro muy prometedor para la posible aplicación y desarrollo de esta tecnología a mayor escala en una planta de demostración con electrodos de tamaño industrial.



CAPÍTULO 7

NOMENCLATURA

7.1. NOMENCLATURA

A	Ánodo
bcc	Celda cristalina cúbica centrada en el cuerpo
C	Cátodo
C.C.	Corriente continua
CRT	Pantalla de tubo catódico
D	Separador tipo diafragma
E	Potencial, V
F	Constante de Faraday, $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
fcc	Celda cristalina cúbica centrada en las caras
G	Grafito
I	Densidad de corriente, A/m^2
I_0	Densidad de corriente en equilibrio, A/m^2
L	Longitud, m
LCD	Pantalla de cuarzo líquido
LIGA	Acrónimo de las palabras alemanas “litografía, electroconformado y moldeo”. Designa una técnica de fabricación de microcomponentes y microsistemas electromecánicos en un tamaño que oscila entre micras y milímetros
LME	London Metals Exchange, Bolsa de Metales de Londres
m	Electrones transferidos o Masa
M	Membrana aniónica selectiva
n	Electrones transferidos
O	Especie oxidada de un ión
r	Radio atómico, angstrom, $\text{m}\cdot 10^{-10}$
R	Constante de los gases, $8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R	Especie reducida de un ión o Resistencia óhmica
S	Separador tipo membrana o diafragma
SCE	Potencial frente a electrodo estándar de calomelanos
t	Tiempo
T	Temperatura (K, °C)
x	Coefficiente de transferencia de carga o fracción de carga transferida
X	Fracción molar
(II)	Valencia +2
(III)	Valencia +3
z	Valencia de un ión

7.2. SUBÍNDICES

adsorbido	Ión adsorbido sobre la superficie catódica
ad-ión	Ión adsorbido sobre la superficie catódica
A	Anódico
aq	Fase acuosa
C	Catódico
Celda	Celda electrolítica
depósito	Ión electro-cristalizado sobre la superficie catódica
e	Equilibrio termodinámico
org	Fase orgánica
red	Forma reducida de un ión
ox	Forma oxidada de un ión



TOTAL Contenido total de hierro

7.3. SUPERÍNDICES

A	Ánodo
C	Cátodo
E	Electrolito
Eq	Equilibrio
n+	Valencia positiva
m+	Valencia positiva
0	Potencial estándar
S	Separador

7.4. LETRAS GRIEGAS

α	Coefficiente de expansión térmica, K ⁻¹
η	Sobrepotencial de electrodo, mV; desviación respecto al equilibrio: E - E _e
Ω	Ohmio
δ, γ, α	Formas cristalinas del acero (hierro-carbono)



CAPÍTULO 8

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

8.1. LISTA DE FIGURAS

<u>Figura N°</u>	<u>Descripción</u>
1	Funcionamiento de la máscara de metal en un tubo catódico
2	Sistema integrado de producción de máscaras
3	Esquema conceptual alternativa de proceso Caso N° 1
4	Esquema conceptual alternativa de proceso Caso N° 2
5	Esquema conceptual alternativa de proceso Caso N° 3
6	Esquema conceptual alternativa de proceso Caso N° 4
7	Esquema conceptual alternativa de proceso Caso N° 5
8	Tipos de empaquetamiento de átomos metálicos: (a) cúbico centrado en el cuerpo, bcc; (b) cúbico centrado en las caras, fcc
9	Diagrama de fases de las aleaciones de hierro-níquel
10	Coefficiente de expansión de las aleaciones de hierro-níquel
11	Diagrama conceptual del Proceso Falconbridge en medio cloruro
12	Curva de polarización ideal para electrodeposición de una aleación bimetalica AB
13	Recorrido del ión metálico en el mecanismo de electrodeposición
14	Integración del nuevo proceso electrolítico y la planta de grabado
15	Los voltajes parciales que influyen en el voltaje de celda
16	Vista de la celda de laboratorio y sus diferentes partes
17	Modo de operación de la Celda de Membrana [M]
18	Modo de operación de la Celda de Diafragma [D]
19	Voltaje de celda en función del tipo de separador
20	Vista de la sección de las placas anódicas chequeadas
21	Voltaje anódico teórico para el sistema electroquímico propuesto
22	Comparación entre voltaje anódico teórico frente a datos reales
23	Eficacia de oxidación anódica frente al contenido de Fe(II) en anolito
24	Voltaje de celda en función de la densidad de corriente
25	Efecto de la temperatura sobre el voltaje de celda
26	Efecto de Fe(III) en el catolito sobre la composición del depósito
27	Diagrama conceptual de la regeneración electrolítica
28	Condiciones operativas para obtener un depósito de composición invar
29	Foto de una placa catódica de un ensayo de laboratorio continuo de 24 horas
30	Ensayo en continuo. Composición del catolito agotado y de la salida de anolito (lejía regenerada)
31	Ensayo en continuo. Voltaje de celda y voltaje de los electrodos, ánodo y cátodo (frente al electrodo normal de hidrógeno)
32	Configuración de la planta piloto
33	Foto de la celda piloto y de sus componentes: ánodo y cátodo
34	Foto de la celda piloto y equipos principales asociados
35	Foto de una vista en conjunto de la planta piloto
36	Campaña de puesta en marcha. Voltaje de celda y de electrodos
37	Foto de una chapa catódica con orificios para determinar su composición
38	Campaña de confirmación. Voltajes de celda y de los electrodos

- 39 Campaña de confirmación. Perfil de concentraciones de Fe y Ni en catolito agotado y salida de anolito (lejía regenerada)
- 40 Campaña de confirmación. Perfil de concentraciones de Fe(II) y Fe(III) en catolito agotado y salida de anolito (lejía regenerada)
- 41 Datos resumen de las campañas de puesta en marcha y de confirmación
- 42 Diagrama de bloques conceptual del Caso Base

8.2. LISTA DE TABLAS

<u>Tabla N°</u>	<u>Descripción</u>
1	Propiedades físicas de la aleación invar comparado con hierro y níquel
2	Composición nominal de las lejías agotada y regenerada
3	Propiedades físicas relevantes del hierro y del níquel
4	Compañías productoras de níquel mediante electrodeposición; referencia año 2002
5	Parámetros operativos de la electrolisis en la planta de Rustenburg Platinum, Sudáfrica
6	Parámetros operativos de la electrolisis en la planta de Outokumpu, Finlandia
7	Parámetros operativos de la electrolisis en la planta de Falconbridge, Noruega
8	Parámetros operativos de la electrolisis en la planta de Sumitomo, Japón
9	Espesor de la doble capa calculada según la teoría de Gouy-Chapman
10	Datos de los difractogramas y propiedades del depósito de aleaciones de hierro-níquel (Li y Ebrahimi, 2002, 2003)
11	Datos de la pendiente de Tafel para distintos materiales catódicos
12	Composición típica de las lejías de cloruros de cobre y de hierro
13	Aspectos de seguridad relacionados con el manejo de agentes de regeneración de lejías en baños de grabado
14	Características de los equipos industriales de regeneración de lejías agotadas de grabado químico
15	Características y composición nominal de la lejía agotada objeto de estudio
16	Voltajes para cada tipo de ánodo empleados en la regeneración de lejías de cloruro férrico (Bindra et al., 1991)
17	Composición de lejía agotada de cloruro de cobre y de cloruro férrico (Naumov et al., 1986)
18	Composición nominal y características de la lejía agotada y regenerada que son objeto de estudio
19	Configuración de la celda de electrolisis de laboratorio
20	Composición de los electrolitos chequeados en los ensayos iniciales
21	Resultados de los ensayos de electrolisis iniciales
22	Características de las membranas aniónicas chequeadas
23	Características de los diafragmas chequeados
24	Datos comparativos de la resistividad debida a los separadores
25	Resultados comparativos de electrolisis según el tipo de separador

26	Comparación de la relación molar Fe/Ni en el catolito y en el depósito
27	Características de los diferentes grafitos usados como ánodos
28	Voltaje anódico en función del tipo de material
29	Efecto de la forma y superficie del ánodo sobre el voltaje de celda
30	Relación entre voltaje anódico y concentración de Fe(II) en el anolito
31	Relación entre concentración de Fe(II), flujo de anolito y eficacia de oxidación
32	Características de los diferentes materiales catódicos
33	Resultados comparativos en los ensayos de electrolisis según el tipo de cátodo
34	Variables y niveles del estudio factorial tipo 2 ³
35	Resumen de los resultados experimentales del estudio factorial
36	Respuesta del estudio factorial: Voltaje de celda (V)
37	Valores medios de voltaje de celda
38	Respuesta del estudio factorial: Recuperación de metales (%)
39	Valores medios de eficacia de electrodeposición de metales
40	Respuesta del estudio factorial: Consumo de energía (kWh/kg Fe+Ni)
41	Valores medios de consumo de energía
42	Respuesta del estudio factorial: Composición del depósito (% Ni)
43	Valores medios del contenido de níquel del depósito
44	Respuesta del estudio factorial: Morfología del depósito (1 a 5)
45	Valores medios de morfología del depósito
46	Respuesta del estudio factorial: Facilidad de desplazado (1 a 5)
47	Valores medios de desplazado del depósito
48	Efecto de la densidad de corriente sobre la electrolisis
49	Efecto de la temperatura sobre la electrolisis
50	Efecto de la concentración de Fe(III) y Ni en el catolito sobre la electrolisis
51	Casos seleccionados para el análisis conceptual del proceso
52	Condiciones y resultados del balance de materia aplicado a los tres casos seleccionados
53	Composición más favorable para los electrolitos indicados
54	Valores medios de los parámetros de electrolisis trabajando en continuo (24 horas)
55	Descomposición del voltaje de celda en voltajes parciales
56	Características de la celda piloto de electrolisis
57	Composición del catolito operando en continuo. Puesta en marcha
58	Resultados de electrolisis. Puesta en marcha
59	Campaña de confirmación. Composición del catolito operando en continuo
60	Campaña de confirmación. Resultados de electrolisis
61	Campaña de confirmación. Composición del anolito operando en continuo
62	Valores medios de voltajes en los ensayo de confirmación
63	Composición del depósito frente a la composición del catolito
64	Composición de la lejía agotada y de la lejía regenerada en el Caso Base
65	Composición de la aleación electrodepositada en el Caso Base
66	Materias primas consumidas en el proceso electrolítico
67	Condiciones y resultados del balance de materia del Caso Base



68	Resultados de la hoja Excel del balance de materia con la composición, temperatura y flujo de las corrientes principales
69	Estimación de materias primas y energía
70	Estimación de la mano de obra directa
71	Estimación del coste de operación directo
72	Lista de maquinaria y aparatos y su valoración económica
73	Estimación del capital inmovilizado
74	Ingresos por venta de metales electrodepositados como cátodos
75	Ahorro de costes en reactivos y tratamiento de la lejía agotada
76	Balance de ingresos y gastos y tiempo de recuperación simple del inmovilizado



CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

9.1. BIBLIOGRAFÍA

- Adaikkalam P., Srinivasan G.N., Venkateswaran K.V., "The electrochemical recycling of printed-wiring-board etchants". *Journal of Metals*, 54, June 2002, page 48.
- Afshar A., Dolati A.G., Ghorbani M., "Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions". *Materials Chemistry and Physics*, 77, 2002, page 352.
- Akira U., Patente nº JP2000178768, "Treatment of waste ferric chloride etchant and its regeneration method", 2000.
- Alexander R., "Worldwide Monitor Market Tracker, June 2004". Stanford Resources, Inc (iSuppli Corporation)", 1700 East Walnut Avenue, El Segundo, California, USA. Portal de Internet: www.isuppli.com, Diciembre 2004.
- Allen D.M., "The principles and practice of photochemical machining and photoetching". Book published by The Institution of Physics, Cranfield University, U.K., 1986.
- Allen D., "The photo chemical machining roadmap and an analysis of its market". *Galvanotechnology*, March 2002, page 782.
- Allen D.M., White H.J., Patente nº GB22293390A, "Simultaneous etchant and metal deposition by electrodialysis", 1996.
- Allen D.M., Ler L.T., "Increasing utilisation efficiency of ferric chloride etchant in industrial photochemical machining". *Journal Environmental Monitoring*, 1, 1999, page 103.
- Allen D.M., Almond H.J., "Characterisation of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining". *Journal of Materials Processing Technology*, 149, June 2004, page 238.
- Anderson S., "Annual commodities review issue. Nickel: breaking new ground". *Engineering and Mining Journal*, March 1996, page 4.
- Avner S.H., "Introducción a la metalurgia física". Editorial McGraw-Hill, 1979.
- Anthony, M.T., Flett D.S., "Nickel processing technology. A review". Nickel 1996 Commodity Meeting, Minerals Industry International, January 1997, page 26.
- Aravinda C.L., Mayanna S.M., "Potentiostatic deposition of thin films of Ni-Fe alloys", *Transactions of the Institute of Metals Finishing* 77, 1999, page 87.
- Aravinda C.L., Muralidharan V.S., Mayanna S.M., "Role of ethylamines on the electrochemical behaviour of Fe-Ni alloys". *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001, page 1227.
- ASM International, "Special-purpose nickel alloys". ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, product code 06178G, 2000, page 99.
- ATOTECH ESPAÑA, S.A. Equipos e instalaciones para la galvanotecnia decorativa y funcional; sistema de control para líneas galvánicas; equipos e instalaciones para la fabricación de circuitos impresos. Portal de Internet: www.atotech.com, Enero 2006.
- Baker B.C., West A.C., "Electrochemical impedance spectroscopy study of Nickel-Iron deposition. I. Experimental results". *Journal of Electrochemical Society*, 144, 1997, page 164.
- Baker B.C., West A.C., "Electrochemical impedance spectroscopy study of Nickel-Iron deposition. II. Theoretical interpretation". *Journal of Electrochemical Society*, 144, 1997, page 169.
- Baker B.C., West A.C., "A flow modulation study of nickel-iron codeposition". *Electrochimica Acta*, 44, 1999, page 1567.

- Beltowska-Lehman E., Riesenkauf A., "An investigation of the electrodeposition kinetics of Permalloy thin films using a rotating disc electrode". *Surface Technology*, 11, 1980, page 349.
- Beyer S.J., Lukes R.M., Patente n° US3794571, "Regeneration of ferric chloride copper etching solutions", 1974.
- Biallozor S., Lieder M., "Study of the electrodeposition process on Ni-Fe alloys from chloride electrolytes: I". *Surface Technology*, 21, 1984, page 1.
- Bielinski J., Przysuski J., "Selected problems in the continuous electrodeposition of Ni-Fe alloys". *Surface Technology*, 9, 1979, page 53.
- Bielinski J., Przysuski J., "Modification of solution composition in the electrochemical deposition of alloy films". *Surface Technology*, 9, 1979, page 65.
- Bindra P., Covert K.L., Light D.N., Patente n° US5035778, "Regeneration of spent ferric chloride etchants", 1991.
- Bondarenko A.V., Bublikov E.I., Rechkina T.L., Semenchenko S.A., Patente n° RU2108410, "Method for regenerating of iron-copper chloride etching solution", 1993.
- Böni P., Clementyev E., Roessli B., "Non-collinear order in invar iron-nickel alloys". Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland. FUN Report 2001, Chapter 4.
- Brandes E.A. editor, *Smithells Metals Reference Book*, sixth edition, Butterworth, 1983, page 22.
- Brenner A., "Electrodeposition of alloys". Academic Press, New York, 1963. Volume 1, chapter 31.
- Bringmann M., Patente n° DE3618769, "Apparatus for the continuous electrolytic regeneration of an at least partially exhausted acidic iron(III) chloride solution used for etching metals", 1991.
- Chemcut Corporation. Technical Information, "Process guidelines for alkaline etching". Octubre, 2002.
- Chemcut Corporation. Technical Information, "Process guidelines for cupric chloride etching". Octubre, 2002.
- Cooper E.I., Bonhote C., Heidmann J., Hsu Y., Kem P., Lam J.W., Ramasubramanian M., Robertson N., Romankiw L.T., Xu H., "Recent developments in high-moment electroplated materials for recording heads". *IBM Journal R&D*, 49, 2005, page 103.
- Costa V., "Parameters influencing the electrodeposition on Ni-Fe alloys". *Surface and coatings technology* 96, 1997, page 135.
- Czerwinski F., "Grain size-internal stress relationship in iron-nickel alloy electrodeposition". *Journal of Electrochemical Society*, 143, 1996, page 3327.
- Czerwinski F., "The microstructure and internal stress of Fe-Ni nanocrystalline alloys electrodeposited without a stress reliever". *Electrochimica Acta*, 44, 1998, page 667.
- Czerwinski F., "The synthesis of Fe-Ni nanocrystalline alloys from additive-free electrolytes". *Nanostructured Materials*, 1998, page 1363.
- Czerwinski F., Foucard C., Li H., Szpunar J.A., Aus M., Szpunar B., Cheung C., Erb U., "Application of atomic force microscopy for morphological and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Fe electrodeposits". Third International Conference on Nanostructured Materials, 1996, Kona Hawaii.
- Czerwinski F., Foucard C., Szpunar J.A., Aus M., Szpunar B., Cheung C., Erb U., "Morphological study of nanocrystalline Ni-Fe electrodeposits". American Physics Society Meeting, USA, 1996.

- Czerwinski F., Kedzierski Z., "On the mechanism of microcrack formation in nanocrystalline Fe-Ni electrodeposits". *Journal of Materials Science*, 32, 1997, page 2957.
- Chen Y., Xuanxiong Z., Xingguo X., Weiyuan W., "Characteristics of Fe-Ni alloy deposits for MEMS applications". *Acta Metallurgica Sinica (China)*, 36, 2000, page 525.
- Cheung C., Djuanda F., Erb U., Palumbo G., "Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloys", *Nanostructured Materials*, 5, 1995, page 513.
- Chu C.M., Wan C.C., "The effect of chelating agents on the cathodic polarization and the electrodeposition of ironi powders". *Journal of Material Science*, 27, 1992, page 6700.
- Chu C.M., "The effect of complexing agents on the electrodeposition of Fe-Ni powders". *Journal Chinese Institute of Chemical Engineers*, volume 34, 6, 2003, page 689.
- Dahms H., "The influence of hydrolysis on the deposition and co-deposition of iron-group metals (Fe, Co, Ni) at the dropping mercury electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 8, 1964, page 5.
- Dahms H., Croll I.M., "The anomalous co-deposition of nickel-iron alloys". *Journal of Electrochemical Society*, 112, 1965, page 771.
- Dahms H., "XXX". *Electrochemical Technology*, 4, 1966, page 530.
- Dalton R.F., Díaz G., Price R. and Zunkel A.D., "The Cuprex metal extraction process: recovering copper from sulfide ores". *Journal of Metals*, Vol. 43, Nº 8, August 1991, page 16.
- Deligianni H., Romankiw L.T., "In situ surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode". *IBM Journal of Research and Development*, 37, 1993, page 2.
- DEPELTRONIK S.A. Diseño y fabricación de sistemas en línea para la manufactura de circuitos impresos y aplicaciones afines de grabado químico, fotograbado, etc. Portal de Internet: www.depeltronik.com, Enero 2005.
- Djokic S.S., Maksimovic M.D., Stefanovic C., "The effect of a.c. superimposed on d.c. and pulsating potentials on the coercivity of electrodeposited Ni-Fe alloy thin films". *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, 1989, page 802.
- Douglas E.S., Patente nº US3394060, "Process for electrolytically regenerating ferric chloride etching solutions", 1968.
- Dufour J., Negro C., Heras F., López-Mateos F., "Recovery of the metals from pickling liquors of stainless steel by precipitation methods". *The Iron and Steel Institute of Japan*, 41, 2001, page 801.
- Ebrahimi F., Li H.Q., "Structure and properties of electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys". *Review of Advance Materials Science*, 5, 2003 page 134.
- Eisler P., Patente nº US2748071, "Apparatus for regeneration of etching media", 1956.
- El-Sherik A.M., Erb U., "Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition". *Journal of Materials Science*, 30, 1995, page 5743.
- El Pais Semanal, 28 de Mayo de 2006, página 119.
- Fahidy T.Z., "An interpretation of the Zech-Podlaha-Landolt model of metal codeposition via queuing theory". *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 2000, page 1169.
- Frampton G.L., Buratto R.D., "Experiences during early commissioning of the Bulong-Nickel operation". *Nickel/Cobalt Pressure Leaching&Hydrometallurgy Forum*, Alta Services, Alan Taylor Editor, Australia, 1999.

- Frederic M., Landau U., Romankiw L.T., Herman D.A., "Proceedings of the second international symposium on magnetic materials. Processes and devices". The Electrochemical Society, New Jersey, USA, 1990, page 437.
- FSME. Afdeling Ontwikkeling FSM Europe BV, Sittard, The Netherlands "Production of flat shadow masks for television picture tubes varying from 14 to 29 inches in iron and invar quality". Portal de Internet: fsm-europe.com, Octubre 2004.
- Fumio M., Kunihiro S., Akio I., Patente nº JP62191428, "Removal of nickel from aqueous ferrous chloride", 1987.
- Gadad S., Harris T.M., "Oxygen incorporation during the electrodeposition of Ni, Fe and NiFe alloys". Journal of Electrochemical Society, 145, 1998, page 3699.
- Gandon L., Gautoamic M., Patente Francesa nº 2129916. "High purity nickel from sulphide concentrates". Societe le Nickel, 1972.
- Gandon L., Gautoamic M., Patente Francesa nº 1597569. "Procédé de traitement des mattes et autres concentrés sulfurés de nickel". Societe le Nickel, 1968.
- Gangasingh D., Talbot J.B., "Anomalous electrodeposition of nickel-iron". Journal of Electrochemical Society, 138, 1991, page 3605.
- Garn P.D., Sharpe L.H., Patente nº US2964453, "Etching bath and regeneration thereof", 1960.
- Ghorbani M., Dolati A.G., Afshar A., "Electrodeposition of Ni-Fe alloys in the presence of complexing agents". Russian Journal of Electrochemistry, 38, 2002, page 1173.
- Giuliani L., Lazzari M., Electrochimica Metallorum, 3, 45, 1968.
- Glasstone S., Symes T.E., Transaction Faraday Society, 23, 1927, page 213.
- Goldstein J.I., Reisner R.J., Rancourt D.G., Lagarec K., Scorzelli R.B., "The Santa Catharina meteorite: a cloudy zone microstructure consisting of a fine intergrowth of tetrataenite and antitaenite". Meteoritics and Planetary Science 33, 1998, page 59.
- Grande W.C., Talbot J.B., "Effects of bath composition on cathodic reaction in Ni-Fe electrodeposition". Electrochemical Society Proceedings, vol. 90-98, 1990, page 437.
- Grande W.C., Talbot J.B., "Electrodeposition of thin films of nickel-iron. I.Experimental". Journal of Electrochemical Society, 140, 1993, page 669.
- Grande W.C., Talbot J.B., "Electrodeposition of thin films of nickel-iron. II.Modelling". Journal of Electrochemical Society, 140, 1993, page 675.
- Grassi R., White D., Kindred T., "Cause-Nickel operations. Process description and production ramp-up". Nickel/Cobalt Conference, Alta Services, Alan Taylor Editor, Australia, 2000.
- Griffin A., Becker G., "Bulon-Nickel operations. Post commissioning". Nickel/Cobalt Conference, Alta Services, Alan Taylor Editor, Australia, 2000.
- Griffiths S.K., Nilson R.H., Ting A., Bradshaw R.W., Bonivert W.D., Hruby J.M., "Modeling electrodeposition for LIGA microdevice fabrication". Sandia National Laboratories, CA, USA, Internet website: daytona.ca.sandia.gov, April 2005.
- Grimmitt D.L., Schwartz M., Nobe K., "Electrodeposition of Iron-Nickel (invar) alloys". American Electroplaters and Surface Finishers Society, Plating Surface Finishing Journal, 75, 1988, page 5.
- Grimmitt D.L., Schwartz M., Nobe K., "Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys". Journal of Electrochemical Society, 137, 1990, page 3414.
- Guillaume C.E., "Recherches sur les aciers au nickel. Dilatations aux températures élevées; résistance électrique". C R. Academy Science 125, 1897, page 235.
- Hadian S.E., Gabe D.R., "Residual stress in electrodeposits of nickel and nickel-iron alloys". Surface and Coatings Technology, 122, 1999, page 118.

- Harner L.L., "invar at 100 years". *Advanced Materials and Processes*, 151, 1997, page 31.
- Harris T.M., St. Clair J., "Testing the role of metal hydrolysis in the anomalous codeposition of Ni-Fe alloys". *Journal of Electrochemical Society*, 143, 1996, page 3918.
- Harris T.M., Wilson J.L., Bleakley M., "Effect of ethylenediamine on the electrodeposition of Ni-Fe alloys". *Journal of Electrochemical Society*, 146, 1999, page 1461.
- Heras F., Pérez B., Dufour J., Negro C., López-Mateos F., "Recovery of metal content from stainless steel pickling liquors by selective precipitation". *Proceedings of Recycling of Wastes Conference, REWAS'99, TMS 1999*, page 2397.
- Hessami S., Tobias C.W., "A mathematical model for anomalous co-deposition of nickel-iron on a rotating disk electrode". *Journal of Electrochemical Society*, 136, 1989, page 3611.
- Hessami S., Tobias C.W., "On the role of mass-transport in electrodeposition of nickel-iron alloys". Thesis submitted by S. Hessami, Lawrence Berkeley Laboratory, CA, USA, 1990.
- Hessami S., Tobias C.W., "In-situ measurement of interfacial pH using a rotating ring-disk electrode". *AIChE Journal*, volume 39, 1993, page 149.
- Hine F., "Electrode processes and electrochemical engineering". ISBN 0-306-41656-5, Edit. Plenum Press New York, 1985, page 39.
- Hirano T., Fan L.S., "invar electrodeposition for MEMS application". *Micromachining and Microfabrication Process Technology II*, 1996, page 252.
- Horkans J., "On the role of buffers and anions in NiFe electrodeposition". *Journal of Electrochemical Society: Science and Technology*, 12, 1979, page 1861.
- Hruby J., "LIGA technologies and applications". *Materials Research Society Bulletin*, Volume 26, nº 4, April 2001, page 337.
- Hubbard P.B., Namburi L., Panda A., Podlaha E.J., "Electrodeposition of Ni-based alloys in deep recesses". *AIChE Annual Meeting*, Los Angeles, 2000.
- IISI, International Iron and Steel Institute, "World steel in figures". Statistic figures, 2007.
- INSG, International Nickel Study Group, "World directory of nickel production facilities", Statistics, 2004-2007.
- Ishikawa Y., Tsuchida N., Sugiura T., Esaki S., "The development of matte chlorine leach electrowinning in Sumitomo Nickel Refinery". *TMS, EPD Congress 1992*, San Diego, USA, page 713.
- Jeerage K.M., Schwartz D.T., "Alloy electrodeposition". *The Electrochemical Society Interface*, Winter 2004, page 23.
- Ji J., Cooper W.C., Dreisinger D.B., Peters E., "Surface pH measurements during nickel electrodeposition". *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1995, page 642.
- Julve E., "Electrodeposición de metales". ISBN 84-607-0423-8, Editores E.J.S., Barcelona, 2000, página 54.
- Jung J.H., Moonyong L., and Tae Jin L., "Modeling of a multi-nozzle etching process for manufacturing shadow mask". *School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, South Korea*, September 1999.
- Jung J.H., "Process systems engineering in shadow mask". *School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, South Korea. Seminar* May 13, 2002.
- Junichi N., Masayoshi M., Ryoji A., Patente nº JP2003183858, "Method and device for regenerating etching waste liquid", 2003.

- Katsuo A., Patente nº JP8269747, "Method for regenerating etchant and liquid etchant", 1996.
- Katsuyuki K., Tetsusuke Y., Hideo H., Kageaki K., Patente nº JP62230992, "Method for regenerating acidic etching solution", 1987.
- Keiko L., Patente nº JP7018473, "Method for restoring and maintaining etchant capacity", 1995.
- Kenzou I., Takeo T., Patente nº JP2267288, "Etching liquor regenerator", 1990.
- Kerfoot D., Weir R., "The hydro and electrometallurgy of nickel and cobalt". Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt, Edited by G.P. Tyröler and C.A. Landolt, The Metallurgical Society, 1998, page 241.
- Kim S.H., Sohn H.J., Joo Y.C., Kim Y.W., Yim T.H., Lee H.Y., Kang T., "Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe 36% Ni alloy". Surface and Coatings Technology, XX, 2005, page 147.
- Kincaid L.E., Geibig J.R., "Design for the environment printed wiring board project". University of Tennessee, EPA report nº 744-R-98-004a, Volume 1, August 1998, page 6-20.
- Khmelevskiy S., Mohn P., "Quantitative theory of invar-like anomalies in DyCo₂ and HoCo₂". The American Physical Society, Physical Review B66, 220404(R), 2002.
- Knuutila K., Hulthom S.E., Saxen B., Rosenback L., "New process increasing production at Outokumpu Harjavalta in Finland". Nickel/Cobalt Pressure Leaching&Hydrometallurgy Forum, Alta Services, Alan Taylor Editor, Australia, 1997.
- Kockar H., Alper M., Topcu H., "Effect of potentiostatic waveforms on properties of electrodeposited NiFe alloy film". The European Physical Journal B, 42, 2004, page 497.
- Koji S., Patente nº JP4087686, "Method for controlling amount of ozone injected into etching", 1992.
- Kolthoff I.M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S., Análisis químico cuantitativo, 4ª edición, editorial Nigar SRL, 1972.
- Koryta J., Dvorak J., Bohackova V., "Electrochemistry". Edited by Methuen and Co. Ltd, 1970, page 136.
- Krause T., Arulnayagam L., Pritzker M., "Model for nickel-iron alloy electrodeposition on a rotating disk electrode". Journal of Electrochemical Society, 144, 1997, page 960.
- Landau U., Herrmann S., Patente nº WO95/24518, "Electrolysis process for regenerating a ferric chloride or sulphate solution, in particular for spray etching steel", 1995.
- Landolt D., "Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century". Journal of Electrochemical Society, 149, 2002, page S9.
- Landolt D., Podlaha E.J., Zech N., "Mathematical modelling of electrochemical alloy deposition". Zeitschrift für Physikalische Chemie, 208, 1999, page 167.
- Lee M.S., Lee G.S., "Ionic equilibria analysis of NiCl₂ in chloride solution by using Bromley equation". Journal Korean Institute Residues Recycling, 12, 2003, page 38.
- Lee M.S., Lee K.J., "Separation of iron and nickel from a spent FeCl₃ etching solution by solvent extraction". Hydrometallurgy (80), 2005, page 163.
- Lee M.S., Lee K.J., Oh Y.J., "Solvent extraction equilibria of FeCl₃ from hydrochloric acid solution with Alamine 336". Material Transfer, 45, 2004, page 2364.

- Leith S.D., Ramli S., Schwartz D.T., "Characterization of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($0.10 < x < 0.95$) electrodeposition from a family of sulfamate-chloride electrolytes". *Journal of Electrochemical Society*, 146, 1999, page 1431.
- Leith S.D., Wang W., Schwartz D.T., "Characterization of flow-induced compositional structure in electrodeposited NiFe composition-modulated alloys", *Journal of Electrochemical Society*, 145, 1998, page 2827.
- Li H., Ebrahimi F., "Synthesis and characterisation of electrodeposited nanocrystalline nickel-iron alloys". *Materials Science and Engineering A347*, 2003, page 93.
- Lieder M., Biallozor S., "Study of the electrodeposition process on Ni-Fe alloys from chloride electrolytes: II". *Surface Technology*, 26, 1985, page 23.
- Love B., "Course notes. Chapter 5. Nickel and Cobalt Electrometallurgical Practice". TMS Meeting, Florida, USA 1997.
- Lubert J.S., McGarigle D.M., Patente n° US5227010, "Regeneration of ferric chloride etchants", 1993.
- LUMIPLAS, S.L. Fabricación y montaje de todo tipo de equipos para la fabricación de circuitos impresos y otras aplicaciones. Portal de Internet: www.lmp-lumiplas.com, Febrero 2005.
- Maksimovic M.D., Djokic S.S., "The effect of the periodically changing current on the alloys Ni-Fe electrodeposition". *Surface and Coatings Technology*, XX, 1987, page 325.
- Maksimovic M.D., Djokic S.S., "The effect of constant and pulsating potentials on the electrodeposition of nickel-iron alloys". *Surface and Coatings Technology*, 35, 1988, page 21.
- Marconi P.F., Meunier V., Vatistas N., "Recovery of pickling effluents by electrochemical oxidation of ferrous to ferric chloride". *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 1996, page 693.
- Masaaki I., Minoru O., Patente n° JP9263985, "Electrolysis for treating etching liquid", 1997.
- Masanori I., Kenji H., Patente n° JP11140670, "Method for regenerating ferric chloride liquid", 1999.
- Masanori I., Kazunori A., Tatsuro Y., Patente n° JP2000017463, "Treatment of waste ferric chloride liquid etchant", 2000.
- Masayoshi M., Takeshi M., Katsushi N., Michio M., Junichi N., Masahiko K., Patente n° JP2000119878, "Method for regenerating ferric chloride etching waste solution and device therefore", 2000.
- Masayoshi M., Ryoji A., Takeshi M., Katsushi N., Michio M., Junichi N., Hiromichi H., Patente n° JP2001207276, "Regeneration of etching waste solution and metal recovering equipment", 2001.
- Mast R., Schneider U. (Deutsche Nickel Technology Group, Schwerte, Germany), "Iron-nickel alloys with controlled thermal expansion. Typical properties, resulting industrial applications and commercial background", *Metal Bulletin*, 5th International Nickel and its Markets Seminar, 2002.
- Matlosz M., "Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys". *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 1993, page 2272.
- Matsuno S., "FPD market overview and outlook, January 2004", DisplaySearch Company. Portal de Internet: www.displaysearch.com, January 2004.
- Matulis J., Slizys R., "On some characteristics of cathodic process in nickel electrodeposition". *Electrochemical Acta*, 9, 1964, page 1177.

- Mayze R., "Nickel laterite processing in Western Australia". Copper, Cobalt and Zinc Recovery Conference, The South African Institute of Mining and Metallurgy, July 2001.
- Maynard R.B., Moscony J., Saunders M.H., Patente nº US4482426, "Method for etching apertures into a strip of Ni-Fe alloy", 1984.
- McCrea J.L., Palumbo G., Hibbard G.D., Erb U., "Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys". Review Advance materials Science, 5, 2003, page 252.
- MEKO Ltd. is the European partner of DisplaySearch of Austin, Texas. "The European source for display data and market research". Portal de Internet: <http://www.meko.co.uk/shadowmask.html>, Septiembre 2004.
- Menon P., Harris T.M., "Anomalous codeposition of Ni/Fe alloys: Delineation of mechanistic regimes". Electrochemical Society Proceedings 95 (18), 1996.
- Metal Bulletin, "Outokumpu sells its Harjavalta refinery". February 28, 2000, page 4.
- Metals Handbook, Edition 1961. American Society for Metals. Metals Park, Ohio, USA.
- Metals Handbook, tenth edition, volume 2, ASM International, 1990, page 774.
- Mikami Y., Iosaki M., Shibasaki M., Patente nº JP5393387, "Method for treating etchant", 1995.
- Mohler J.B., "Electrochemical and related processes". Chemical Publishing Co., New York, 1969, page 200.
- Moore W.J., Química Física. Urmo S.A. de ediciones, 1977, página 594.
- Moskalyk R.R., Alfantazi A.M., "Nickel laterite processing and electrowinning practice". Minerals Engineering 15, 2002, page 593.
- Myung N., "A study of the electrodeposition of NiFe alloy thin film using chronocoulometry and electrochemical quartz crystal microgravimetry". Bulletin Korean of Chemical Society, 22, 2001, page 994.
- Myung N., Nobe K., "Electrodeposited iron group thin-film alloys: Structure-properties relationships". Journal of Electrochemical Society, 148, 2001, page C136.
- Nakamura K., Umetani M., Hayashi T., "Electrodeposition of iron-rich Ni-Fe alloys from sulphate and chloride baths". Surface Technology, 25, 1985, page 111.
- National History Museum, "The meteorite catalogue database. Terms of use". London, U.K., 2004.
- Naumov J.I., Juzefovich D.K., Epifanova V.S., Kucherenko V.I., Fierov V.N. Praporov A.M., Shustov V.P., Sychev A.E. Korolev E.V. Kotov E.P. Derevyanko Y.N., Patente nº US4604175, "Process for regeneration of iron-copper chloride etching solution", 1986.
- Oka K., Tanaka H., Harigae M., Patente nº US4420366, "Method for manufacturing shadow mask", 1983.
- Oniciu L., Muresan L., "Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition". Journal of Applied Electrochemistry, 21, 1991, page 565.
- Osaka T., Takai M., Sogawa Y., Momma T., Ohashi K., Saito M., Yamada K., "Influence of crystalline structure and sulphur inclusion on corrosion properties of electrodeposited CoNiFe soft magnetic films". Journal of Electrochemical Society, 146, 1999, page 2092.
- Ou K.L., Yeh Y.M., Chiou S.Y., Lee S.Y., "Properties of nanocrystalline Ni-Fe alloys using microelectroforming in mould insert". The Electrochemical Society, 204th Meeting, October 12-16, 2003.

- Pariani R.L., "Mechanization of full deposit stripping". 116th TMS Annual Meeting, February 24-27, 1987. Published by the AIME, Denver, Colorado, USA, page 7.
- Pariser H.H., "End use of nickel 1980-1997. Alloy metals and steel market research". Nickel Development Institute, Xanthén, Germany, November 1998, page 7.
- Petrovic J.J., "XXX". Journal Materials Science, 36, 2001, page 1579.
- Podlaha E.J., Namburi L., Hubbard P.B., Panda A., "Electrodeposition of Ni-based alloys in deep recesses". Interfacial, Electrochemical and Transport Issues in Microelectromechanical Systems (MEMS), XXX, page XXX..
- Podlaha E.J., Murphy M.C., Namburi L., Patente n° US2004/0011432 A1, "Metal alloy electrodeposited microstructures", 2004.
- Popov B.N., Yin K.M., White R.E., "Galvanostatic pulse and pulse reverse plating of nickel-iron alloys from electrolytes containing organic compounds on a rotating disk electrode". Journal of Electrochemical Society, 140, 1993, page 1321.
- Popov B.N., Popova S.N., Yin K.M., White R.E., "Electrodeposition of iron-nickel alloys in the presence of organic additives". Plating and Surface Finishing, 81, 1994, page 65.
- Pyrene Company Limited, Patente n° GB589561, "Improvements relating to the electrodeposition of iron and iron-nickel alloys", 1944.
- Quintrell W.L., Edward C.J., Patente n° GB955000, "Improvements in or relating to copper etching solutions", 1964.
- Ramasubramanian M., Popova S.N., Popov B.N., White R.E., "Anomalous codeposition of Fe-Ni alloys and Fe-Ni-SiO₂ composites under potentiostatic conditions," Journal of Electrochemical Society, 143, 1996, page 2164.
- Reed Electronics Research, U.K., "A strategic analysis of the international electronic displays industry to 2005". Reed Business Information Company. ISBN: 1901588599.
- Reed-Hill R., Abbaschian R., "Iron-nickel binary phase diagram". Physical Metallurgy Principles. Edited by PWS-Kent, 1990.
- Reinhard F., "Purification and maintenance of acidic and alkaline process solutions in electronic manufacturing operations". AESF/Environmental Protection Agency, USA, 1995.
- Robinson T., Garbutt P.J., "Developments in nickel electrowinning cellhouse design. An African perspective". Corrosion Services International brochure, 2003.
- Romankiw L.T., "Proceedings of the symposium of electrodeposition technology. Theory and practice". The Electrochemical Society, New Jersey, USA, 1987, page 301.
- Saarinen, H., Seilo, M., "Production of the cathode nickel in the Outokumpu process. Refinery processes in metallurgy". Hamburg, October 20-22, 1983. Verlag Chemie, D-6940 Weinheim, Germany, page 267.
- Sasaki K.Y., Talbot J.B., "Electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulphate baths. I. Experimental study". Journal of Electrochemical Society, 145, 1998, page 981.
- Schilfsgaarde M., Abrikosov I.A., Johansson B., "Origin of the invar effect in iron-nickel alloys". Nature, 400, 1999, page 46.
- Sheshadri B.S., Vasantha Koppa B.S., Jai Prakash B.S., Mayanna S.M., "The effect of the superposition of an alternating current on a direct current on the electrodeposition of Ni-Fe alloys". Surface Technology, 13, 1981, page 111.
- Slavik Z., Patente n° WO8600094, "Etching", 1986.
- Srimathi S.N., Mayanna S.M., Sheshadri B.S., "Electrodeposition of binary magnetic alloys". Surface Technology, 16, 1982, page 277.

- Srimathi S.N., Sheshadri B.S., Mayanna S.M., "Electroplating of thin films of Fe-Ni alloys: some effects of superimposed alternating current on direct currents". *Surface Technology*, 17, 1982, page 217.
- Srimathi S.N., Mayanna S.M., "Electroplating of thin films of magnetic Fe-Ni alloys". *Materials Chemistry and Physics*, 11, 1984, page 351.
- Srivastava R.D., Mukerjee R.C., "Electrodeposition of binary alloys: an account of recent developments". *Journal of Applied Electrochemistry*, 6, 1976, page 321.
- Stehlik A., Patente n° US4396475, "Process for continuously regenerating ferric chloride solutions", 1983.
- Stensholt, E.O., Zachariasen, Lund J.H., "The Falconbridge chlorine leach process". *CIM*, 25th Annual Conference of Metallurgists, 1986, Canada, page 442.
- Stensholt, E.O., Zachariasen, Lund J.H., Thornhill P.G., "Recent improvements in the Falconbridge nickel refinery". *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, edited by G.P. Tyröler and C.A. Landolt, The Metallurgical Society, 1988, page 403.
- Tabakovic I., Riemer S., Vasko V., Sapozhnikov V., Kief M., "Effect of magnetic field on electrode reactions and properties of electrodeposited NiFe films". *Journal of Electrochemical Society*, 150, 2003, page C635.
- Takamori K., Koichi Y., Chikao T., Tatsunori T., Patente n° JP1167235, "Regeneration of ferric chloride solution", 1988.
- Tanaka H., Harigae M., Patente n° US4472236, "Method for etching Fe-Ni alloy", 1984.
- Thiele W., Wildner K., Foerster H.J., Hartmann B., Patente n° DE10300597, "Process for regeneration of acid chloride etching solutions containing copper and/or iron chloride as oxidising agents involves cathodic separation of dissolved copper from catholyte solution with pumping anolyte through two-part cell", 2004.
- Thomas D.H., Patente n° GB1183006, "Regeneration of etchant", 1968.
- Thornhill P.G., Wigstol E., Van Weert G., "The Falconbridge matte leach process". *Journal of Metals*, July 1971, page 13.
- Tobias C.W., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, volume 2, Ed. J. Wiley and Sons, New York, 1961, page 50.
- Tsay P., Hu C.C., "Non-anomalous codeposition of iron-nickel alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies". *Journal of Electrochemical Society*, 149, 2002, page C492.
- Tsutomu I., Takaaki A., Hiroyuki M., Patente n° JP11061446, "Regeneration of used etching solution", 1999.
- U.S. Environmental Protection Agency, "Design for the environment printed wiring board. Case Study 2. On-site etchant regeneration". EPA744-F-95-005, 1995.
- U.S. Environmental Protection Agency, "Design for the environment printed wiring board. Case Study 3. Opportunities for acid recovery and management". EPA744-F-95-009, 1995.
- Vaes J., Franssaer J., Celis J.P., De Boeck A., "The anomalous electrodeposition of NiFe alloys". *Proceedings Eurogress 37*, September 1999, page 48.
- Vaes J., Franssaer J., Celis J.P., "The role of metal hydroxides in NiFe deposition". *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 2000, page 3718.
- Vaes J., Franssaer J., Celis J.P., "Cathodic inhibition effects during NiFe and ZnNi alloy deposition". *Journal of Electrochemical Society*, 149, 2002, page C567.
- Vincenzo A., Cavallotti P.L., "Mechanical Properties of Electrodeposited Nickel-Iron Alloys". *Proceedings 15th Interfinish Congress*, 13-15 September, 2000, Germany.
- Vogel A.I., *A text-book of quantitative inorganic analysis*, 3rd Edition, Longman, 1961.

- Volkov L.V., Filippov V.S., "Nickel and cobalt production technologies at the Norilsk Nickel Joint Stock Company". Russian Journal of Non-ferrous Metals 37 (5), 1996, page 60.
- Wassermann E.F., "invar: Moment-volume instabilities in transition metal alloys". Ferromagnetic materials, Editors H.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth, North Holland, Amsterdam, 1990. Chapter 3.
- Wassermann E.F., "invar-Legierungen". Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, 24, Jülich 1993.
- Wassermann E.F., "invar and anti-invar effect: Finally understood after 100 years?". The invar Effect: a centennial symposium, The Minerals, Metals and Materials Society, USA, 1997.
- Wassermann E.F., Acet M., Entel P., Pepperhoff W., "Basic understanding of the relations invar, Anti-invar and martensite in Fe-based alloys". Physical State Solid 82 (1999) page 2911.
- Williams J.D., PhD Thesis on "Design and fabrication of electromagnetic micro-relays using the UV-LIGA technique". Louisiana State University, USA, May 2004.
- Yasuhisa O., Kouji O., Patente nº JP59190368, "Etching method of metallic plate and regenerating method of etching solution", 1984.
- Yin K., Lin B., "Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel". Surface and Coatings Technology, 78, 1996, page 205.
- Yin K.M., "Potentiostatic deposition model of iron-nickel alloys on the rotating disk electrode in the presence of organic additive". Journal of Electrochemical Society, 144, 1997, page 1560.
- Yin K.M., Lee C.C., "Effect of ferrous ion concentration on the electrodeposition of iron-nickel alloys". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70, 1999, page 337.
- Yin K.M., Wei J., Fu J., Popov B.N., Popova S.N., White R.E., "Mass transport effects on the electrodeposition of iron-nickel alloys". Journal of Applied Electrochemistry, 25, 1995, page 543.
- Yoshikazu K., Patente nº JP2000054167, "Method for controlling ferric chloride etching solution and apparatus therefore", 2000.
- Yukio M., Toshikatsu H., Patente nº JP4021792, "Method for electrolytically recovering ferric salt etching", 1992.
- Zech N., Landolt D., "The influence of boric acid and sulphate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes". Electrochimica Acta, 45, 2000, page 3461.
- Zech N., Podlaha E.J., Landolt D., "Rotating cylinder Hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys". Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1998, page 1251.
- Zech N., Podlaha E.J., Landolt D., "Anomalous codeposition of iron-group alloys. Part I.Experimental results". Journal of Electrochemical Society, 146, 1999, pages 2886.
- Zech N., Podlaha E.J., Landolt D., "Anomalous codeposition of iron-group alloys. Part II.Mathematical results". Journal of Electrochemical Society, 146, 1999, pages 2892.



CAPÍTULO 10

ANEXO

TABLA N° A.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS INICIALES

EXPERIMENTO N°			1	2	3	4
CONDICIONES OPERATIVAS						
	Cátodo		Hierro	Hierro	Hierro	Hierro
	Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-2	Grafito G-2
	Separador		MA-3475	MA-7500	MA-7500	MA-3475
	Área efectiva de electrodos	cm ²	50	50	50	50
	Separación cátodo-ánodo	mm	25	25	25	25
	Temperatura	°C	60	60	60	60
	Tiempo electrodeposición	h	6	6	6	6
	Densidad de corriente	A/m ²	400	500	600	700
CATOLITO ENTRADA						
	Caudal	l/h	0,9	1,1	1,0	1,0
	[Fe III]	g/l	0	0	0	0
	[Fe II]	g/l	150,0	160,0	170,0	180,0
	[Ni II]	g/l	40,0	40,0	30,0	30,0
ANOLITO ENTRADA						
	Caudal	l/h	0,5	0,4	0,5	0,4
	[Fe III]	g/l	180,0	180,0	190,0	190,0
	[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0
	[Ni II]	g/l	40,0	40,0	30,0	30,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES						
VOLTAJES						
	Voltaje Celda	V	2,8	3,1	3,2	3,6
DEPÓSITO						
	Peso del depósito	g	12,4	15,7	18,4	21,5
	Contenido de hierro	%	79,5	81,0	88,9	87,8
	Contenido de níquel	%	20,5	19,0	11,1	12,2
	Morfología		Rugoso	Rugoso	Rugoso	Dendritas
EFICACIA FARADAICA						
	Eficacia para depositar metales	%	98,1	99,5	97,6	97,7
CONSUMO DE ENERGÍA						
	Aleación Ni/Fe electrodepositada	kWh/kg	2,7	3,0	3,1	3,5
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito			3,9	4,2	6,0	6,3
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito			4,1	4,5	8,4	7,6

TABLA N° A.2. ENSAYOS COMPARATIVOS ENTRE TIPO DE SEPARADOR

EXPERIMENTO N°		5	6	7	8	9	10	11	12
CONDICIONES OPERATIVAS									
Cátodo		Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro
Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador		MA-3475	MA-7500	D-1	D-2	MA-3475	MA-7500	D-1	D-2
Área efectiva de electrodos	cm ²	50	50	50	50	50	50	50	50
Separación cátodo-ánodo	mm	25	25	25	25	25	25	25	25
Temperatura	°C	60	60	60	60	60	60	60	60
Tiempo electrodeposición	h	6	6	6	6	6	6	6	6
Densidad de corriente	A/m ²	500	500	500	500	300	300	300	300
CATOLITO ENTRADA									
Caudal	l/h	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
[Fe III]	g/l	0	0	0	0	0	0	0	0
[Fe II]	g/l	175,0	175,0	175,0	175,0	175,0	175,0	175,0	175,0
[Ni II]	g/l	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
ANOLITO ENTRADA									
Caudal	l/h	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
[Fe III]	g/l	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0
[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	g/l	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES									
VOLTAJES									
Voltaje Celda	V	4,9	3,5	3,0	2,8	3,9	2,9	2,7	2,6
DEPÓSITO									
Peso del depósito	g	15,7	15,2	15,1	15,4	9,3	9,2	9,3	9,1
Contenido de hierro	%	77,7	86,1	88,9	87,3	82,0	84,9	90,1	91,0
Contenido de níquel	%	22,3	13,9	11,1	12,7	18,0	15,1	9,9	9,0
Morfología		Rugoso	Dendritas	Liso	Liso	Rugoso	Rugoso	Rugoso	Rugoso
EFICACIA FARADAICA									
Eficacia para depositar metales	%	99,3	96,6	96,1	97,9	98,3	97,4	98,7	96,6
CONSUMO DE ENERGÍA									
Aleación Ni/Fe electrodepositada	kWh/kg	4,7	3,5	3,0	2,7	3,8	2,8	2,6	2,6
Relación [Fe]/[Ni] en el cátodo		6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito		3,7	6,5	8,4	7,2	4,8	5,9	9,6	10,6

TABLA N° A.3. ENSAYOS DE SELECCIÓN DE MATERIALES CATÓDICOS

EXPERIMENTO N°		13	14	15	16	17	18
CONDICIONES OPERATIVAS							
Cátodo		Titanio	Hierro	Níquel	Titanio	Hierro	Níquel
Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador		MA-7500	MA-7500	MA-7500	MA-7500	MA-7500	MA-7500
Área efectiva de electrodos	cm ²	50	50	50	50	50	50
Separación cátodo-ánodo	mm	25	25	25	25	25	25
Temperatura	°C	60	60	60	60	60	60
Tiempo electrodeposición	h	6	6	6	6	6	6
Densidad de corriente	A/m ²	500	500	500	400	400	400
CATOLITO ENTRADA							
Caudal	l/h	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0
[Fe III]	g/l	0	0	0	0	0	0
[Fe II]	g/l	175,0	175,0	175,0	175,0	175,0	175,0
[Ni II]	g/l	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
ANOLITO ENTRADA							
Caudal	l/h	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
[Fe III]	g/l	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0
[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	g/l	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES							
VOLTAJES							
Voltaje Celda	V	3,1	3,2	3,0	2,5	2,6	2,2
DEPÓSITO							
Peso del depósito	g	14,5	15,3	14,0	11,6	12,5	11,4
Contenido de hierro	%	51,9	82,5	31,4	12,3	77,3	18,4
Contenido de níquel	%	48,1	17,5	68,6	87,7	22,7	81,6
Morfología		Rugoso	Liso	Dendritas	Rugoso	Rugoso	Dendritas
EFICACIA FARADAICA							
Eficacia para depositar metales	%	90,5	97,0	86,4	88,6	98,8	87,3
CONSUMO DE ENERGÍA							
Alación Ni/Fe electrodepositada	kWh/kg	3,2	3,1	3,2	2,6	2,5	2,3
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito		5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito		1,1	5,0	0,5	0,1	3,6	0,2

TABLA N° A.4.1. ENSAYOS DEL ESTUDIO FACTORIAL 2³

EXPERIMENTO N°	19	20	21	22	23	24	25	26
CONDICIONES OPERATIVAS								
Cátodo	Hierro	Titanio	Hierro	Titanio	Hierro	Titanio	Hierro	Titanio
Ánodo	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
Área efectiva de electrodos	50	50	50	50	50	50	50	50
Separación cátodo-ánodo	25	25	25	25	25	25	25	25
Temperatura	60	60	60	60	60	60	60	60
Tiempo electrodeposición	6	6	6	6	6	6	6	6
Densidad de corriente	300	300	300	300	1500	1500	1500	1500
CATOLITO ENTRADA								
Caudal	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
[Fe III]	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
[Fe II]	155,0	155,0	155,0	155,0	155,0	155,0	155,0	155,0
[Ni II]	10,0	10,0	40,0	40,0	10,0	10,0	40,0	40,0
CATOLITO AGOTADO								
[Fe III]	29,7	29,7	29,6	29,3	29,0	26,7	28,7	27,4
[Fe II]	154,4	154,5	154,8	155,5	150,3	155,6	153,9	156,5
[Ni II]	10,0	9,9	9,7	9,6	9,8	9,7	6,7	7,1
ANOLITO ENTRADA								
Caudal	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4
[Fe III]	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
[Fe II]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES								
VOLTAJES								
Voltaje Celda	2,9	3,2	2,7	2,6	4,8	4,6	4,8	4,3
DEPÓSITO								
Peso del depósito	6,4	6,3	5,7	3,5	37,0	18,9	35,4	25,4
Contenido de hierro	95,4	88,7	70,0	41,2	96,3	91,7	49,7	37,5
Contenido de níquel	4,6	11,3	30,0	58,8	3,7	8,3	50,3	62,5
Morfología	Liso	Liso	Liso	Liso	Rugoso	Rugoso	Rugoso	Rugoso
EFICACIA FARADAICA								
Eficacia catódica total	99,2	99,0	98,9	99,4	98,0	99,4	98,7	99,0
Eficacia para reducir Fe(III)	31,1	32,2	39,1	63,2	19,2	59,3	25,2	46,6
Eficacia para depositar metales	68,1	66,8	59,9	36,2	78,8	40,1	73,5	52,4
CONSUMO DE ENERGÍA								
Aleación Ni/Fe electrodepositada	4,1	4,6	4,3	6,7	5,8	11,0	6,1	7,6
Relación [Fe]/[Ni] en el cátodo								
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito	19,5	19,5	4,9	4,9	19,5	19,5	4,9	4,9
	21,8	8,3	2,5	0,7	27,4	11,6	1,0	0,6

TABLA N° A.4.2. RESULTADOS ESTUDIO FACTORIAL. VARIABLES DEL PROCESO

	CÁTODO DE HIERRO						CÁTODO DE TITANIO					
	Dens. Corriente: 300 A/m ²			Dens. Corriente: 1500 A/m ²			Dens. Corriente: 300 A/m ²			Dens. Corriente: 1500 A/m ²		
	10	40		10	40		10	40		10	40	
[Ni] en electrolito, g/l:												
Voltaje de celda, V	2,90	2,70		4,80	4,80		3,20	2,60		4,60	4,30	
Consumo energía, kWh/kg	4,08	4,24		5,80	6,10		4,57	6,70		11,00	7,62	
Eficacia electrodeposición, %	68,10	59,90		78,80	73,50		66,80	36,20		40,20	52,40	
Composición depósito, %Ni	4,60	30,00		3,70	50,30		11,30	58,80		8,30	62,50	
Morfología depósito (1 a 5)*	4,00	5,00		3,00	3,00		5,00	5,00		2,00	2,00	
Facilidad desplazado (1 a 5)**	1,00	1,00		2,00	2,00		4,00	1,00		4,00	3,00	
Test N°	19	21		23	25		20	22		24	26	

(*) Morfología del depósito: Rango de 1 a 5, siendo 1 malas propiedades (rugoso) y 5 muy buenas propiedades (suave)

(**) Facilidad de desplazado: Rango de 1 a 5, siendo 1 malas propiedades (no se puede desplazar) y 5 muy buenas propiedades (desplazado fácil)

TABLA Nº A.4.3. TABLA DE SIGNIFICACIÓN ESTADÍSTICA (1)

<u>VARIABLES</u>	<u>NIVEL 0</u>	<u>NIVEL 1</u>	<u>Notación</u>
<i>Tipo de cátodo</i>	hierro	titanio	a
<i>Densidad de corriente (A/m^2):</i>	300	1500	b
<i>Concentración de Ni, g/l:</i>	10	40	c

Resultado: Consumo energía, kWh/kg

<u>Test Nº</u>	<u>Combinación</u>	<u>Resultado</u>	<u>Efecto</u>	<u>SC(signific.)</u>	<u>Signif. 90%</u>	<u>Signif. 95%</u>	<u>Signif. 99%</u>
19	(I)	4,08	--	--			
20	a	4,57	2,42	11,69	**	--	--
23	b	5,80	2,73	14,93	***	--	--
21	c	4,24	-0,20	0,08	--	--	--
24	ab	11,00	0,94	1,78			
22	ac	6,70	-0,43	0,37			
25	bc	6,10	-1,34	3,60			
26	abc	7,62	-1,41	3,99			
	Total:	50,11		36,44			
	Media:	6,26					
	Desv. Est.:	2,28					
Valor "F" para significación estadística de:					11,05	18,77	51,61
					90%	95%	99%

Resultado: Eficacia depósito, %

<u>Test Nº</u>	<u>Combinación</u>	<u>Resultado</u>	<u>Efecto</u>	<u>SC(signific.)</u>	<u>Signif. 90%</u>	<u>Signif. 95%</u>	<u>Signif. 99%</u>
19	(I)	68,10	--	--			
20	a	66,80	-21,18	896,76	***	--	--
23	b	78,80	3,48	24,15	--	--	--
21	c	59,90	-7,97	127,20	--	--	--
24	ab	40,20	-8,68	150,51			
22	ac	36,20	-1,23	3,00			
25	bc	73,50	11,43	261,06			
26	abc	52,40	9,98	199,00			
	Total:	475,90		1661,69			
	Media:	59,49					
	Desv. Est.:	15,41					
Valor "F" para significación estadística de:					696,41	1182,67	3251,95
					90%	95%	99%

TABLA Nº A.4.4. TABLA DE SIGNIFICACIÓN ESTADÍSTICA (2)

<u>VARIABLES</u>	<u>NIVEL 0</u>	<u>NIVEL 1</u>	<u>Notación</u>
<i>Tipo de cátodo</i>	hierro	titanio	a
<i>Densidad de corriente (A/m^2):</i>	300	1500	b
<i>Concentración de Ni, g/l:</i>	10	40	c

Resultado: Voltaje de celda

<u>Test Nº</u>	<u>Combinación</u>	<u>Resultado</u>	<u>Efecto</u>	<u>SC(signific.)</u>	<u>Signif. 90%</u>	<u>Signif. 95%</u>	<u>Signif. 99%</u>
19	(I)	2,90	--	--			
20	a	3,20	-0,13	0,03	--	--	--
23	b	4,80	1,78	6,30	***	***	***
21	c	2,70	-0,27	0,15	--	--	--
24	ab	4,60	-0,23	0,10			
22	ac	2,60	-0,18	0,06			
25	bc	4,80	0,13	0,03			
26	abc	4,30	0,03	0,00			
	Total:	29,90		6,68			
	Media:	3,74					
	Desv. Est.:	0,98					
Valor "F" para significación estadística de:					0,22	0,38	1,03
					90%	95%	99%

Resultado: Composición depósito, %Ni

<u>Test Nº</u>	<u>Combinación</u>	<u>Resultado</u>	<u>Efecto</u>	<u>SC(signific.)</u>	<u>Signif. 90%</u>	<u>Signif. 95%</u>	<u>Signif. 99%</u>
19	(I)	4,60	--	--			
20	a	11,30	13,08	341,91	**	--	--
23	b	3,70	5,03	50,50	--	--	--
21	c	30,00	43,43	3771,46	***	***	***
24	ab	8,30	-4,68	43,71			
22	ac	58,80	7,43	110,26			
25	bc	50,30	6,98	97,30			
26	abc	62,50	-3,63	26,28			
	Total:	229,50		4441,43			
	Media:	28,69					
	Desv. Est.:	25,19					
Valor "F" para significación estadística de:					315,02	534,99	1471,04
					90%	95%	99%

TABLA Nº A.4.5. TABLA DE SIGNIFICACIÓN ESTADÍSTICA (3)

<u>VARIABLES</u>	<u>NIVEL 0</u>	<u>NIVEL 1</u>	<u>Notación</u>
<i>Tipo de cátodo</i>	hierro	titanio	a
<i>Densidad de corriente (A/m²):</i>	300	1500	b
<i>Concentración de Ni, g/l:</i>	10	40	c

Resultado: Morfología depósito (1 a 5)

<u>Test Nº</u>	<u>Combinación</u>	<u>Resultado</u>	<u>Efecto</u>	<u>SC(signific.)</u>	<u>Signif. 90%</u>	<u>Signif. 95%</u>	<u>Signif. 99%</u>
19	(I)	4,00	--	--			
20	a	5,00	-0,25	0,13	--	--	--
23	b	3,00	-2,25	10,13	***	***	***
21	c	5,00	0,25	0,13	--	--	--
24	ab	2,00	-0,75	1,13			
22	ac	5,00	-0,25	0,13			
25	bc	3,00	-0,25	0,13			
26	abc	2,00	0,25	0,13			
	Total:	29,00		11,88			
	Media:	3,63					
	Desv. Est.:	1,30					
					1,70	2,89	7,95
Valor "F" para significación estadística de:					90%	95%	99%

Resultado: Facilidad desplazado (1 a 5)

<u>Test Nº</u>	<u>Combinación</u>	<u>Resultado</u>	<u>Efecto</u>	<u>SC(signific.)</u>	<u>Signif. 90%</u>	<u>Signif. 95%</u>	<u>Signif. 99%</u>
19	(I)	1,00	--	--			
20	a	4,00	1,50	4,50	***	--	--
23	b	2,00	1,00	2,00	--	--	--
21	c	1,00	-1,00	2,00	--	--	--
24	ab	4,00	0,00	0,00			
22	ac	1,00	-1,00	2,00			
25	bc	2,00	0,50	0,50			
26	abc	3,00	0,50	0,50			
	Total:	18,00		11,50			
	Media:	2,25					
	Desv. Est.:	1,28					
					3,41	5,78	15,90
Valor "F" para significación estadística de:					90%	95%	99%

TABLA N° A.5. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

EXPERIMENTO N°		19	27	28	29	23
CONDICIONES OPERATIVAS						
Cátodo		Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro
Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador		D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
Área efectiva de electrodos	cm ²	50	50	50	50	50
Separación cátodo-ánodo	mm	25	25	25	25	25
Temperatura	°C	60	60	60	60	60
Tiempo electrodeposición	h	6	6	6	6	6
Densidad de corriente	A/m ²	300	500	750	1000	1500
CATOLITO ENTRADA						
Caudal	l/h	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9
[Fe III]	g/l	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
[Fe II]	g/l	155,0	155,0	155,0	155,0	155,0
[Ni II]	g/l	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ANOLITO ENTRADA						
Caudal	l/h	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
[Fe III]	g/l	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	g/l	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES						
VOLTAJES						
Voltaje Celda	V	2,9	3,2	3,4	3,8	4,8
DEPÓSITO						
Peso del depósito	g	6,4	11,1	16,2	22,1	37,0
Contenido de hierro	%	95,4	95,2	95,3	95,8	96,3
Contenido de níquel	%	4,6	4,8	4,7	4,2	3,7
Morfología		Liso	Liso	Rugoso	Rugoso	Rugoso
EFICACIA FARADAICA						
Eficacia catódica total	%	99,2	99,4	99,0	99,1	99,0
Eficacia para reducir Fe(III)	%	31,1	28,5	30,0	28,5	20,2
Eficacia para depositar metales	%	68,1	70,9	69,0	70,6	78,8
CONSUMO DE ENERGÍA						
Aleación Ni/Fe electrodepositada	kWh/kg	4,1	4,3	4,7	5,2	5,8
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito		19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito		21,8	20,9	21,3	24,0	27,4

TABLA N° A.6. EFECTO DE LA TEMPERATURA

EXPERIMENTO N°		27	30	31
CONDICIONES OPERATIVAS				
Cátodo		Hierro	Hierro	Hierro
Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador		D-1	D-1	D-1
Área efectiva de electrodos	cm ²	50	50	50
Separación cátodo-ánodo	mm	25	25	25
Temperatura	°C	60	70	80
Tiempo electrodeposición	h	6	6	6
Densidad de corriente	A/m ²	500	500	500
CATOLITO ENTRADA				
Caudal	l/h	0,9	1,0	1,0
[Fe III]	g/l	30,0	30,0	30,0
[Fe II]	g/l	155,0	155,0	155,0
[Ni II]	g/l	10,0	10,0	10,0
ANOLITO ENTRADA				
Caudal	l/h	0,5	0,5	0,4
[Fe III]	g/l	180,0	180,0	180,0
[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	g/l	40,0	40,0	40,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES				
VOLTAJES				
Voltaje Celda	V	3,2	2,8	2,6
DEPÓSITO				
Peso del depósito	g	11,1	10,9	12,0
Contenido de hierro	%	95,2	86,0	79,9
Contenido de níquel	%	4,8	14,0	20,1
Morfología		Liso	Liso	Liso
EFICACIA FARADAICA				
Eficacia catódica total	%	99,4	98,7	98,8
Eficacia para reducir Fe(III)	%	28,5	29,4	22,8
Eficacia para depositar metales	%	70,9	69,3	76,0
CONSUMO DE ENERGÍA				
Aleación Ni/Fe electrodepositada	kWh/kg	4,3	3,9	3,3
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito		19,5	19,5	19,5
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito		20,9	6,5	4,2

TABLA N° A.7. OPTIMIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III) Y Ni EN CATOLITO

EXPERIMENTO N°		32	33	34	35	36	37	38
CONDICIONES OPERATIVAS								
Cátodo		Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro
Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador		D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
Área efectiva de electrodos	cm ²	50	50	50	50	50	50	50
Separación cátodo-ánodo	mm	25	25	25	25	25	25	25
Temperatura	°C	60	60	60	60	60	60	60
Tiempo electrodeposición	h	6	6	6	6	6	6	6
Densidad de corriente	A/m ²	500	500	500	500	500	500	500
CATOLITO ENTRADA								
Caudal	l/h	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0
[Fe III]	g/l	5,0	15,0	25,0	35,0	5,0	15,0	25,0
[Fe II]	g/l	185,0	177,0	165,0	155,0	185,0	177,0	165,0
[Ni II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0
ANOLITO ENTRADA								
Caudal	l/h	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4
[Fe III]	g/l	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	g/l	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
RESULTADOS EXPERIMENTALES								
VOLTAJES								
Voltaje Celda	V	3,2	3,2	3,3	3,2	3,1	3,2	3,2
DEPOSITO								
Peso del depósito	g	14,9	12,5	9,2	4,9	15,1	12,1	9,5
Contenido de hierro	%	86,9	80,3	69,0	58,2	74,8	65,5	56,0
Contenido de níquel	%	13,1	19,7	31,0	41,8	25,2	34,5	46,0
Morfología		Liso	Liso	Liso	Liso	Liso	Liso	Liso
EFICACIA FARADAICA								
Eficacia catódica total	%	99,2	99,4	99,1	99,6	99,3	99,2	99,5
Eficacia para reducir Fe(III)	%	4,5	20,2	41,2	68,9	3,9	23,2	38,9
Eficacia para depositar metales	%	94,7	79,2	57,9	30,7	95,4	76,0	60,6
CONSUMO DE ENERGIA								
Aleación Ni/Fe electrodepositada	kWh/kg	3,2	3,8	5,4	9,8	3,1	4,0	5,1
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito		10,0	10,1	10,0	10,0	6,7	6,7	6,7
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito		7,0	4,3	2,3	1,5	3,1	2,0	1,3

TABLA N° A.8.1. RESULTADOS DEL BALANCE DE MATERIA. CASO 1a

COMPOSICIÓN: CATOLITO= 20 g/l Ni; LEJÍA ENTRADA= 25 g/l Ni

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7
IDENTIFICACIÓN:	INVAR ENTRADA	LEJÍA AGOTADA	ENTRADA CATOLITO	CATOLITO AL ÁNODO	ENTRADA ANOLITO	LEJÍA REGENERADA	METALES DEPOSITADOS
DENSIDAD, Kg/m3		1,50	1,50	1,49	1,50	1,50	
FLUJO VOLUM., m3/h		40,37	1,80	1,80	38,57	40,37	
FLUJO MÁSICO, Kg/h	25,00	60555,00	2700,00	2675,00	57855,00	60530,00	25,00
Níquel, Kg/h	36,00	1009,25	45,00	36,00	964,25	1000,25	9,00
Hierro, Kg/h	64,00	9042,88	403,20	387,20	8639,68	9026,88	16,00
Fe++		904,29	40,32	325,25	863,97	839,18	
Fe+++		8138,59	362,88	61,95	7775,71	8187,70	
Cloruros, Kg/h		17904,68	798,33	798,33	17106,35	17904,68	
Agua, Kg/h		32598,19	1453,47	1453,47	31144,72	32598,19	
CONCENTRACIÓN, g/l							
Ni++		25,00	25,00	20,00	25,00	24,78	
Fe++		22,40	22,40	180,69	22,40	20,79	
Fe+++		201,60	201,60	34,42	201,60	202,82	
Fe Total		224,00	224,00	215,11	224,00	223,60	
Cl- (mol/l)		12,5	12,5	9,0	12,5	12,5	
TEMPERATURA, °C							

TABLA N° A.8.2. RESULTADOS DEL BALANCE DE MATERIA. CASO 1b

COMPOSICIÓN: CATOLITO= 20 g/l Ni; LEJÍA ENTRADA= 30 g/l Ni

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7	
IDENTIFICACIÓN:	INVAR ENTRADA	INVAR DISUELTO	LEJÍA AGOTADA	ENTRADA CATOLITO	CATOLITO AL ÁNODO	ENTRADA ANOLITO	LEJÍA REGENERADA	METALES DEPOSITADOS
DENSIDAD, Kg/m3								
FLUJO VOLUM., m3/h								
FLUJO MÁSSICO, Kg/h		25,00						
Níquel, Kg/h	36,00	9,00						25,00
Hierro, Kg/h	64,00	16,00						9,00
Fe++								16,00
Fe+++								
Cloruros, Kg/h								
Agua, Kg/h								
CONCENTRACIÓN, g/l								
Ni++								
Fe++								
Fe+++								
Fe Total								
Cl- (mol/l)								
TEMPERATURA °C								

TABLA N° A.8.3. RESULTADOS DEL BALANCE DE MATERIA. CASO 1c

COMPOSICIÓN: CATOLITO= 20 g/l Ni; LEJÍA ENTRADA= 40 g/l Ni

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7
IDENTIFICACIÓN:	INVAR DISUELTO	LEJÍA AGOTADA	ENTRADA CATOLITO	CATOLITO AL ÁNODO	ENTRADA ANOLITO	LEJÍA REGENERADA	METALES DEPOSITADOS
DENSIDAD, Kg/m3		1,50	1,50	1,44	1,50	1,50	
FLUJO VOLUM., m3/h		14,56	0,45	0,45	14,11	14,56	
FLUJO MÁSICO, Kg/h	25,00	21840,00	675,00	650,00	21165,00	21815,00	25,00
Níquel, Kg/h	36,00	582,40	18,00	9,00	564,40	573,40	9,00
Hierro, Kg/h	64,00	3261,44	100,80	84,80	3160,64	3245,44	16,00
Fe++		326,14	10,08	71,23	316,06	261,03	
Fe+++		2935,30	90,72	13,57	2844,58	2984,41	
Cloruros, Kg/h		6721,73	207,75	207,75	6513,99	6721,73	
Agua, Kg/h		11274,43	348,45	348,45	10925,97	11274,43	
CONCENTRACIÓN, g/l							
Ni++		40,00	40,00	20,00	40,00	39,38	
Fe++		22,40	22,40	158,29	22,40	17,93	
Fe+++		201,60	201,60	30,15	201,60	204,97	
Fe Total		224,00	224,00	188,44	224,00	222,90	
Cl- (mol/l)		13,0	13,0	8,0	13,0	13,0	
TEMPERATURA, °C							

TABLA N° A.8.4. RESULTADOS DEL BALANCE DE MATERIA. CASO 2a

COMPOSICIÓN: CATOLITO= 30 g/l Ni; LEJÍA ENTRADA= 35 g/l Ni

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7	
IDENTIFICACIÓN:	INVAR ENTRADA	INVAR DISUELTO	LEJÍA AGOTADA	ENTRADA CATOLITO	CATOLITO AL ÁNODO	ENTRADA ANOLITO	LEJÍA REGENERADA	METALES DEPOSITADOS
DENSIDAD, Kg/m3			1,50	1,49	1,50	1,50	1,50	
FLUJO VOLUM., m3/h			43,94	1,80	42,14	43,94		
FLUJO MÁSSICO, Kg/h	100,00	25,00	65910,00	2700,00	2675,00	63210,00	65885,00	25,00
Níquel, Kg/h	36,00	9,00	1537,90	63,00	54,00	1474,90	1528,90	9,00
Hierro, Kg/h	64,00	16,00	9842,56	403,20	387,20	9439,36	9826,56	16,00
Fe++			984,26	40,32	356,22	943,94	919,15	
Fe+++			8858,30	362,88	30,98	8495,42	8907,41	
Cloruros, Kg/h			20019,50	820,10	820,10	19199,40	20019,50	
Agua, Kg/h			34510,04	1413,70	1413,70	33096,34	34510,04	
CONCENTRACIÓN, g/l								
Ni++			35,00	30,00	35,00	35,00	34,80	
Fe++			22,40	197,90	22,40	22,40	20,92	
Fe+++			201,60	17,21	201,60	201,60	202,72	
Fe Total			224,00	215,11	224,00	224,00	223,64	
Cl- (mol/l)			12,8	9,0	12,8	12,8	12,8	
TEMPERATURA °C								

TABLA N° A.8.5. RESULTADOS DEL BALANCE DE MATERIA. CASO 2b

COMPOSICIÓN: CATOLITO= 30 g/l Ni; LEJÍA ENTRADA= 40 g/l Ni

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7
IDENTIFICACIÓN:	INVAR ENTRADA	LEJÍA AGOTADA	ENTRADA CATOLITO	CATOLITO AL ÁNODO	ENTRADA ANOLITO	LEJÍA REGENERADA	METALES DEPOSITADOS
DENSIDAD, Kg/m3		1,50	1,50	1,47	1,50	1,50	
FLUJO VOLUM., m3/h		24,87	0,90	0,90	23,97	24,87	
FLUJO MÁSSICO, Kg/h	100,00	37305,00	1350,00	1325,00	35955,00	37280,00	25,00
Níquel, Kg/h	36,00	994,80	36,00	27,00	958,80	985,80	9,00
Hierro, Kg/h	64,00	5570,88	201,60	185,60	5369,28	5554,88	16,00
Fe++		557,09	20,16	170,75	536,93	491,98	
Fe+++		5013,79	181,44	14,85	4832,35	5062,90	
Cloruros, Kg/h		11481,42	415,49	415,49	11065,93	11481,42	
Agua, Kg/h		19257,90	696,91	696,91	18560,99	19257,90	
CONCENTRACIÓN, g/l							
Ni++		40,00	40,00	30,00	40,00	39,64	
Fe++		22,40	22,40	189,72	22,40	19,78	
Fe+++		201,60	201,60	16,50	201,60	203,57	
Fe Total		224,00	224,00	206,22	224,00	223,36	
Cl- (mol/l)		13,0	13,0	8,7	13,0	13,0	
TEMPERATURA, °C							

TABLA N° A.8.6. RESULTADOS DEL BALANCE DE MATERIA. CASO 2c

COMPOSICIÓN: CATOLITO= 30 g/l Ni; LEJÍA ENTRADA= 50 g/l Ni

CORRIENTE N°:	1	2	3	4	5	6	7
IDENTIFICACIÓN:	INVAR DISUELTO	LEJÍA AGOTADA	ENTRADA CATOLITO	CATOLITO AL ÁNODO	ENTRADA ANOLITO	LEJÍA REGENERADA	METALES DEPOSITADOS
DENSIDAD, Kg/m3		1,50	1,50	1,44	1,50	1,50	
FLUJO VOLUM., m3/h		15,34	0,45	0,45	14,89	15,34	
FLUJO MÁSCO, Kg/h	100,00	23010,00	675,00	650,00	22335,00	22985,00	25,00
Níquel, Kg/h	36,00	767,00	22,50	13,50	744,50	758,00	9,00
Hierro, Kg/h	64,00	3436,16	100,80	84,80	3335,36	3420,16	16,00
Fe++		343,62	10,08	78,02	333,54	278,51	
Fe+++		3092,54	90,72	6,78	3001,82	3141,65	
Cloruros, Kg/h		7267,37	213,19	213,19	7054,18	7267,37	
Agua, Kg/h		11539,47	338,51	338,51	11200,96	11539,47	
CONCENTRACIÓN, g/l							
Ni++		50,00	50,00	30,00	50,00	49,41	
Fe++		22,40	22,40	173,37	22,40	18,16	
Fe+++		201,60	201,60	15,08	201,60	204,80	
Fe Total		224,00	224,00	188,44	224,00	222,96	
Cl- (mol/l)		13,3	13,3	8,0	13,3	13,3	
TEMPERATURA, °C							

**TABLA N° A.9. RESULTADOS ENSAYO DE LABORATORIO DE 24 h**

TIEMPO DE ELECTRODEPOSICION, h		0	4	8	12	16	20	24	FINAL
CONDICIONES OPERATIVAS									
Cátodo									Hierro
Anodo									Grafito G-1
Separador									D-1
Área efectiva de electrodos	cm ²								50
Separación cátodo-ánodo	mm								25
Temperatura	°C								60
Densidad de corriente	A/m ²								500
LEJÍA AGOTADA									
Caudal a compartimento catódico	l/h	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Caudal a compartimento anódico	l/h	0,50	0,46	0,50	0,48	0,50	0,50	0,50	0,49
[Fe III]	g/l	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
[Fe II]	g/l	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
[Ni II]	g/l	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CATOLITO									
Caudal recirculación	l/h	1,00	1,10	1,00	1,00	0,97	0,99	1,00	1,01
Caudal a través del diafragma	g/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
[Fe III]	g/l	30,0	28,0	31,0	30,0	31,0	29,3	29,0	29,8
[Fe II]	g/l	155,0	155,0	156,5	153,0	155,0	157,0	156,0	155,4
[Ni II]	g/l	20,0	19,7	19,1	18,9	18,7	18,8	18,9	19,2
ANOLITO									
Caudal lejía regenerada	l/h	0,52	0,50	0,51	0,50	0,52	0,50	0,52	0,51
[Fe III]	g/l	205,0	205,2	205,0	204,2	204,0	203,4	204,0	204,4
[Fe II]	g/l	14,5	14,3	14,7	13,4	15,7	16,2	14,8	14,8
[Ni II]	g/l	39,2	39,8	39,3	39,6	39,0	39,4	39,2	39,4
RESULTADOS EXPERIMENTALES									
VOLTAJES									
Voltaje Celda	V	3,40	3,33	3,30	3,26	3,27	3,24	3,20	3,29
Voltaje Catódico (nhe)	V	0,82	0,80	0,78	0,78	0,76	0,75	0,74	0,78
Voltaje Anódico (nhe)	V	1,14	1,15	1,19	1,17	1,18	1,15	1,15	1,16
DEPÓSITO									
Peso del depósito	g								24,0
Contenido de hierro	%								62,9
Contenido de níquel	%								37,1
Morfología									LISO
EFICACIA FARADAICA									
Eficacia catódica total	%								99,5
Eficacia para reducir Fe(III)	%								61,8
Eficacia para depositar metales	%								37,7
CONSUMO ENERGÍA									
Ni electrodepositado	kWh/kg								22,1
Fe electrodepositado	kWh/kg								13,1
Ni+Fe electrodepositado	kWh/kg								8,2
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito									10,2
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito									1,8

**TABLA N° A.10. CAMPAÑA DE PUESTA EN MARCHA PLANTA PILOTO.
RESUMEN DE RESULTADOS**

CICLO DE ELECTRODEPOSICIÓN			CICLO-1	CICLO-2	
CONDICIONES OPERATIVAS					
Cátodo			Hierro	Hierro	
Ánodo			Grafito G-1	Grafito G-1	
Separador			D-1	D-1	
Área efectiva de electrodos	cm ²		500	500	
Separación cátodo-ánodo	mm		35	35	
Altura catolito-anolito	mm		46	51	
Tiempo ciclo electrodeposición	h		24	24	
Densidad de corriente	A/m ²		500	500	
Temperatura	°C		71	70	
LEJÍA AGOTADA					
Entrada de lejía agotada	l/h		0,21	0,21	
Caudal a compartimento anódico	l/h		3,0	3,0	
[Fe III]	g/l		201,0	201,0	
[Fe II]	g/l		25,0	25,0	
[Ni II]	g/l		30,0	30,0	
CATOLITO					
Caudal a compartimento catódico	l/h		3,0	3,1	
Caudal a través del diafragma	g/l		0,2	0,2	
[Fe III]	g/l		29,3	29,7	
[Fe II]	g/l		140,7	177,4	
[Ni II]	g/l		17,6	18,5	
ANOLITO					
Caudal lejía regenerada	l/h		3,2	3,2	
[Fe III]	g/l		204,3	208,9	
[Fe II]	g/l		13,6	12,8	
[Ni II]	g/l		28,5	29,5	
RESULTADOS EXPERIMENTALES					
VOLTAJES					
Voltaje Celda	V		3,71	3,80	
Voltaje Catódico (nhe)	V		0,79	0,75	
Voltaje Anódico (nhe)	V		1,17	1,19	
DEPÓSITO					
Peso del depósito	g		293,0	333,0	
Contenido de hierro	%		67,0	61,0	
Contenido de níquel	%		33,0	39,0	
Morfología			LISO	LISO	
EFICACIA FARADAICA					
Eficacia catódica total	%		99,5	99,6	
Eficacia para reducir Fe(III)	%		53,4	47,4	
Eficacia para depositar metales	%		46,1	52,2	
CONSUMO ENERGÍA					
Ni electrodepositado	kWh/kg		23,0	17,6	
Fe electrodepositado	kWh/kg		11,3	11,2	
Ni+Fe electrodepositado	kWh/kg		7,6	6,8	
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito			10,1	11,8	
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito			2,1	1,6	



**TABLA N° A.11. CAMPAÑA DE CONFIRMACIÓN PLANTA PILOTO.
RESUMEN DE RESULTADOS**

CICLO DE ELECTRODEPOSICIÓN		CICLO-3	CICLO-4	CICLO-5	CICLO-6	MEDIA
CONDICIONES OPERATIVAS						
Cátodo		Hierro	Hierro	Hierro	Hierro	Hierro
Ánodo		Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1	Grafito G-1
Separador		D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
Área efectiva de electrodos	cm ²	500	500	500	500	500
Separación cátodo-ánodo	mm	35	35	35	35	35
Altura catolito-anolito	mm	61	77	74	73	71
Tiempo ciclo electrodeposición	h	24	24	24	36	27
Densidad de corriente	A/m ²	500	500	500	500	500
Temperatura	°C	70	71	70	70	70
LEJÍA AGOTADA						
Entrada de lejía agotada	l/h	0,24	0,21	0,26	0,26	0,24
Caudal a compartimento anódico	l/h	4,0	4,3	4,2	4,2	4,2
[Fe III]	g/l	221,0	221,0	221,0	221,0	221,0
[Fe II]	g/l	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
[Ni II]	g/l	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0
CATOLITO						
Caudal a compartimento catódico	l/h	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Caudal a través del diafragma	g/l	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
[Fe III]	g/l	30,7	26,6	29,1	27,1	28,4
[Fe II]	g/l	172,8	156,8	152,2	163,9	161,4
[Ni II]	g/l	14,7	16,3	18,4	18,7	17,0
ANOLITO						
Caudal lejía regenerada	l/h	4,3	4,5	4,5	4,4	4,4
[Fe III]	g/l	220,8	223,9	227,9	229,4	225,5
[Fe II]	g/l	4,8	4,5	4,7	4,3	4,6
[Ni II]	g/l	31,7	31,2	31,4	31,0	31,3
RESULTADOS EXPERIMENTALES						
VOLTAJES						
Voltaje Celda	V	3,77	3,77	3,72	3,64	3,73
Voltaje Catódico (nhe)	V	0,92	0,78	0,74	0,70	0,79
Voltaje Anódico (nhe)	V	1,13	1,19	1,19	1,19	1,18
DEPÓSITO						
Peso del depósito	g	330,0	321,0	274,0	373,0	324,5
Contenido de hierro	%	82,0	84,0	70,0	71,0	76,8
Contenido de níquel	%	18,0	16,0	30,0	29,0	23,3
Morfología		LISO	LISO	LISO	LISO	LISO
EFICACIA FARADAICA						
Eficacia catódica total	%	99,6	99,5	99,7	99,5	99,6
Eficacia para reducir Fe(III)	%	47,3	48,6	56,5	60,3	53,2
Eficacia para depositar metales	%	52,3	50,9	43,2	39,2	46,4
CONSUMO ENERGÍA						
Ni electrodepositado	kWh/kg	38,0	44,1	27,2	30,3	34,9
Fe electrodepositado	kWh/kg	8,4	8,4	11,6	12,4	10,2
Ni+Fe electrodepositado	kWh/kg	6,8	7,1	8,1	8,8	7,7
Relación [Fe]/[Ni] en el catolito		14,5	11,8	10,4	10,7	11,9
Relación [Fe]/[Ni] en el depósito		4,8	5,5	2,5	2,6	3,9